

Étude spectroscopique infrarouge des isomères de spin nucléaire de l'eau confinée dans le fullerène C₆₀ : Assignment spectrale et conversion

par

Jean-Claude Chartrand

Mémoire présenté au Département de chimie en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences
(M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2021

Le 1^{er} juillet 2021

le jury a accepté le mémoire de Monsieur Jean-Claude Chartrand dans sa version finale.

Membre du jury

Professeur Patrick Ayotte
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Armand Soldera
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Claude Legault
Évaluateur interne
Département de chimie

Difficulties arise only in the attempt to classify and synthesize the results, to establish the relation of cause and effect between them-in short, to construct a theory
Werner Heisenberg 1930

Sommaire

La molécule d'eau existe sous la forme de deux isomères de spin nucléaire distincts, l'isomère para et l'isomère ortho. Leurs abondances relatives, c'est-à-dire la population relative dans chacun de ces états, est décrite par une constante d'équilibre appelée OPR (*Ortho-to-Para Ratio*) qui dépend de la température. Cet équilibre est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui impose que certains états rotationnels de la molécule d'eau soient accessibles exclusivement à un seul des deux isomères de spin nucléaire. La conversion entre les isomères de spin nucléaire est possible s'il existe un couplage entre ces derniers. Or, pour l'eau en phase gazeuse, l'atteinte de l'équilibre entre les degrés de liberté de spin avec les degrés de liberté rotationnels se produit selon des cinétiques extrêmement lentes à cause de la faible magnitude des interactions hyperfines qui couplent très faiblement les états ortho et para.

Les motivations de ce mémoire sont d'évaluer les effets de confinement de H₂O sur les cinétiques de conversion de ses isomères de spin nucléaire. En confinant une molécule dans un environnement inerte, les modes de translation (LO¹) deviennent quantifiés. La présence des niveaux de translation à proximité des états rotationnels de l'eau perturbe les énergies et les compositions de ces derniers par le biais du couplage RTC (*Rotation Translation Coupling*) pouvant permettre de nouveaux canaux de conversion ortho ↔ para interdits en phase gazeuse. L'étude de l'eau confinée dans un nouvel environnement, le fullerène C₆₀, permet en comparaison avec les travaux préalablement réalisés dans les matrices de gaz rares, d'expliquer le rôle des effets de confinement sur la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau.

Une étude par spectroscopie infrarouge moyen de l'endofullerène H₂O@C₆₀ à différents taux de remplissage en phase solide est d'abord présentée puisque ces mesures expérimentales sont à ce jour absentes. L'analyse des transitions rovibrationnelles de l'eau permet d'observer un grand déplacement des fréquences vibrationnelles ν_1 , ν_2 et ν_3 vers le rouge (basse fréquence) comparativement à celles rapportées pour l'eau en phase gazeuse. Les énergies des premiers états rotationnels de l'eau sont toutefois très peu perturbées, indiquant une rotation libre de cette dernière. Certaines

1. *Local Oscillator*; Oscillateur local

anomalies, par exemple la présence des transitions mesurées à des énergies non attendues comparativement à celles mesurées dans la phase gazeuse ou l'évolution de la forme de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 en fonction de la température dans le régime concentré ont permis de mettre de l'avant la présence d'interactions intramoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{60}$ et d'interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ dans le $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ solide cristallin.

Les résultats d'une étude des cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau à différents taux de remplissage et à différentes températures sont présentés en deuxième lieu. Les cinétiques peuvent être séparées en deux régimes selon le taux de remplissage des cages. Dans le régime dilué, l'évolution des populations rotationnelles à la suite d'un déséquilibre causé par une trempe ou un recuit rapide de température est bien ajustée par une cinétique d'ordre 1 réversible. Dans le régime concentré, l'évolution des populations n'est pas régie par un mécanisme de conversion simple. En début de conversion, les évolutions des populations sont bien ajustées par un mécanisme du second ordre irréversible tandis qu'en fin de conversion, les évolutions sont adéquatement ajustées par un mécanisme du premier ordre réversible.

En comparant les taux de conversion obtenus avec ceux répertoriés dans les matrices de gaz rares, il a été possible de valider les modèles théoriques et les hypothèses suggérées pour comprendre et décrire les cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau dans les milieux de confinement de même que les mécanismes qui en sont responsables. En fait, selon les interactions de l'eau avec les atomes de carbone formant l'environnement, c'est-à-dire les forces qui déterminent la topologie du potentiel de confinement, il est possible d'obtenir différentes énergies des modes de translation à l'aide du modèle de l'oscillateur harmonique isotrope à 3D. Puisque l'énergie des premiers modes de translation LO de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ est plus haute comparée à celle de $\text{H}_2\text{O}@\text{GR}$ ($\text{GR} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Ne}$), il est attendu que le couplage RTC est moins efficace pour mélanger les états du rotateur confiné. Il en résulte des cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire plus lentes que dans les matrices de gaz rares.

À termes, la publication des énergies des états rovibrationnels et des anomalies spectroscopiques permettra aux théoriciens de contraindre et de valider les modèles.

Mots clés : Eau, isomères de spin nucléaire, fullerène, spectroscopie infrarouge, confinement

Remerciements

Dès ma deuxième session de baccalauréat, j'ai eu l'opportunité de visiter le laboratoire de Patrick Ayotte qui a tout de suite capté mon attention. J'ai eu la chance extrême d'effectuer deux stages ainsi que ma maîtrise dans son équipe. Son approche pédagogique, son esprit scientifique critique, sa vision de la science font partie des nombreuses qualités qui ont fait mon expérience d'apprentissage inoubliable. Je te remercie sincèrement pour les opportunités de participation à des colloques et à deux stages internationaux ainsi que pour son support autant scientifique que moral.

J'aimerais également remercier Armand Soldera et Claude Legault, les membres de mon jury qui ont pris le temps de lire et évaluer mon mémoire.

Il m'est également important de remercier Xavier Michaut pour son accueil sans reproche lors de mes deux séjours à Paris. Ton partage de connaissances scientifiques, ta patience, ton humour ont rendu sans aucun doute mon expérience inoubliable. Je te remercie pour le nouveau téléphone portable. Il m'est également redevable de remercier les membres du LERMA pour leur accueil.

Le choix du lieu où s'effectue la maîtrise ne revient pas seulement à choisir son projet et son superviseur, mais également à choisir les gens que tu vas côtoyer chaque jour pendant 2 ans. J'aimerais remercier les membres du laboratoire Ayotte qui m'ont enduré pendant ces années : Clément Wespiser, Jonathan Vermette, Josée Maurais, Thomas Putaud (mieux vaut être seul qu'en colocation avec toi !), Yulia Kalugina, Francis Lajoie-Leroux, Isabelle Braud et Emrik Dauphinais. Vous avez su me défier scientifiquement et porter écoute à mes pratiques de présentation.

Je remercie également les membres du personnel du département de chimie et de la faculté des sciences qui ont significativement contribué chaleureusement à la réalisation de mes travaux de recherche : Benoit Couture, Pascal Léveillé, Guillaume Bélanger, Alexandre Côté-Raiche, René Gagnon, Daniel Fortin, Philippe Venne, Michel Trottier, Jean-Marc Chapuzet, Solange Thériault et Sonia Gougeon. À cette liste s'ajoute les professeurs que j'ai côtoyés pendant mes cinq années et auxquels je leur dois mon savoir scientifique.

La réalisation pas seulement cette maîtrise, mais de tout mon parcours universitaire n'aurait pas pu autant agréable sans l'aide gastronomique apportée par mes parents Claude et Carole. Un énorme merci à mes amis Zack et Kyle ainsi qu'à mon frère Alex pour votre soutien moral lors de vos nombreuses visites.

Ma maîtrise n'aurait pas été un succès sans l'aide financière qu'a apportée le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le Fonds de recherche Nature et Technologies (FRQNT), le Centre Québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), le Centre national de la recherche scientifique (CNRS) et l'Université de Sherbrooke.

Table des matières

Sommaire	iv
Remerciements	vi
Table des matières	vii
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xiv
Introduction	1
1 Théorie	8
1.1 Degrés de liberté	8
1.1.1 Fonction d'onde électronique	11
1.1.2 Fonction d'onde translationnelle	11
1.1.3 Fonction d'onde vibrationnelle	15
1.1.4 Fonction d'onde rotationnelle	16
1.1.5 Fonction d'onde de spin	20
1.1.6 Fonction d'onde totale	21
1.2 Spectroscopie de H ₂ O dans le C ₆₀	22

1.2.1	Diffusion inélastique des neutrons	22
1.2.2	Infrarouge moyen	25
1.3	Structure du C_{60}	27
1.4	Confinement (modèles)	31
1.4.1	Modèle quantique 6D	32
1.4.2	Rotateur confiné	35
1.4.3	Comparaison des modèles	37
2	Protocole expérimental	41
2.1	Dispositifs expérimentaux	42
2.1.1	Système cryogénique	42
2.1.2	Porte-échantillon	44
2.1.3	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	45
2.2	Préparations des échantillons	47
2.3	Étude de la conversion des isomères de spin nucléaire de H_2O	53
3	Spectroscopie de $H_2O@C_{60}$	56
3.1	Assignation spectrale	57
3.2	États vibrationnels	62
3.2.1	Non-rotating monomer	64
3.3	États rotationnels	65
3.4	Mode LO	70
3.5	Proposition d'attribution pour les transitions Att-1 et Att-2	74
3.6	Profil spectral	76

3.6.1	Dépendance en concentration	77
3.6.2	Dépendance en température	81
3.7	Autres endofullerènes	84
3.7.1	H ₂ @C ₆₀	84
3.7.2	HF@C ₆₀	86
3.8	Conclusions et perspectives	88
4	Conversion des isomères de spin nucléaire	91
4.1	Travaux précédents	91
4.2	Conversion des isomères de spin nucléaire	93
4.2.1	Couplage des fonctions d'onde	93
4.2.2	Origine intramoléculaire	95
4.2.3	Origine intermoléculaire	96
4.2.4	Rotateur confiné	99
4.3	Résultats	101
4.3.1	Régime dilué	101
4.3.2	Régime concentré	103
4.4	Retour sur les travaux antérieurs	112
4.5	Conclusions et perspectives	113
	Conclusion générale	117
	Annexe A Spectres supplémentaires	120
	Annexe B Synthèse H₂O@C₆₀	124
	Bibliographie	125

Liste des tableaux

1	Symétries et fréquences de vibration des modes normaux de la molécule d'eau en phase gazeuse. Les énergies ont été tirées de la référence (49).	15
2	Table des caractères du groupe de symétrie c_{2v}	16
3	Symétrie résultante suite au produit des représentations du groupe C_{2v}	16
4	Neuf premiers états rotationnels de l'eau en phase gazeuse ainsi que l'attribution de l'isomère de spin nucléaire, son énergie et sa valeur propre issue de l'Hamiltonien du rotateur rigide à partir des constantes rotationnelles (équation 1.11). Les énergies en phase gazeuse sont tirées de (49).	18
5	Résumé de la parité des fonctions d'onde	21
6	Transition $H_2O@C_{60}$ DIN : Diffusion Inélastique des Neutrons. Les énergies sont données en cm^{-1} . * Seule la levée de dégénérescence du niveau 1_{01} est considérée.	24
7	Transitions $H_2O@C_{60}$ mesurées par spectroscopie infrarouge lointain. Les énergies sont données en cm^{-1} . Les taux de remplissage des cages pour les mesures du groupe de Beduz et du groupe de Sajadi sont respectivement de 60% et 5%.	39
8	Taux de remplissage et composition isotopique pour les différents échantillons synthétisés à Sherbrooke.	52
9	Comparaison des énergies vibrationnelles de la molécule d'eau en phase gazeuse et confinée dans l'endofullerène $H_2O@C_{60}$. Les déplacements des fréquences de vibration fondamentale de l'eau dans différentes matrices de gas rare par rapport à la phase gazeuse sont également rapportés (30). Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1}	62

10	Énergies des trois premiers états rotationnels de l'eau en phase gazeuse (49) et confinée dans une matrice d'argon (9) dans l'état vibrationnel fondamental ν_0 et les états vibrationnellement excités ν_1 , ν_2 et ν_3 (49). Les énergies sont données en cm^{-1}	65
11	Énergie des niveaux rotationnels de l'eau en phase gazeuse, du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ issue des calculs quantiques, issue des résultats de DIN (Diffusion Inélastique des Neutrons) et extraite en soustrayant l'énergie vibrationnelle des transitions rapportées dans ce travail. Les énergies sont données en cm^{-1} . * Levée de dégénérescence causée par l'interaction quadrupolaire électrique du niveau 1_{01}	66
12	Transitions rovibrationnelles observées pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans ν_2 à 50% de taux de remplissage. Le quanta vibrationnel ν_2 de l'eau en phase gazeuse est de 1594.7 cm^{-1} (49). NRM = <i>Non-Rotating Monomer</i> . Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} . L'incertitude du barycentre correspond à l'écart-type σ calculé selon les différentes températures. Le profil des transitions aux températures d'équilibre est représenté selon un code de couleurs rouge = haute température et bleu = basse température.	67
13	Transitions rovibrationnelles observées pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans ν_1 à 50% de taux de remplissage. Le quanta vibrationnel ν_1 de l'eau en phase gazeuse est de 3657.1 cm^{-1} (49). NRM = <i>Non-Rotating Monomer</i> . Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} . L'incertitude du barycentre correspond à l'écart-type σ calculé selon les différentes températures. Le profil des transitions aux températures d'équilibre est représenté selon un code de couleurs rouge = haute température et bleu = basse température.	68
14	Transitions rovibrationnelles observées pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans ν_3 à 50% de taux de remplissage. Le quanta vibrationnel ν_3 de l'eau en phase gazeuse est de 3755.9 cm^{-1} (49). NRM = <i>Non-Rotating Monomer</i> . Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} . L'incertitude du barycentre correspond à l'écart-type σ calculé selon les différentes températures. Le profil des transitions aux températures d'équilibre est représenté selon un code de couleurs rouge = haute température et bleu = basse température. L'attribution de la transition indiquée par le symbol ? est incertaine.	69
15	Énergie calculée via différentes méthodes pour le premier mode translationnel LO de l'eau confinée dans le fullerène C_{60}	71

16	Décalage possible des transitions rovibrationnelles mesurées pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Le décalage vibrationnel de 25 cm^{-1} de ν_2 a préalablement été appliqué sur les valeurs attendues. Les énergies sont données en cm^{-1}	76
17	Comparaison des taux de dilution entre un réseau cristallin cubique à faces centrées composé de C_{60} ou d'argon. La distance moyenne entre deux molécules d'eau est également rapportée. Les paramètre de maille a_0 employés pour l'argon et le C_{60} sont 5.31 \AA (80) et 14.127 \AA (59), respectivement.	78
18	Transitions rotranslationnelles dans $\text{H}_2@\text{C}_{60}$. La transition en phase gazeuse a été mesurée par spectroscopie Raman (88). * La transition $00 \rightarrow 01$ a été calculée à partir de la constante rotationnelle mesurée ($B_0 = 59.34 \text{ cm}^{-1}$). DIN : Diffusion Inélastique des Neutrons. Les énergies sont données en cm^{-1} . N : quantum translationnel et J : quantum rotationnel.	85
19	Déplacement des fréquences de vibration, $\Delta\nu$, par rapport à la phase gazeuse et énergies calculées pour l'excitation d'un quantum d'énergie translationnelle des molécules confinées dans le fullerène C_{60} . Les énergies sont données en cm^{-1} . Voir également tableau 9 pour $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$	86
20	Transitions rotranslationnelles dans $\text{HF}@\text{C}_{60}$. Les données en phase gazeuse correspondent à une constante rotationnelle $B_0 = 20.561 \text{ cm}^{-1}$. *Les énergies des transitions ont été calculés avec $B_{eff} = 18.523 \text{ cm}^{-1}$ tirée de (46). **Cette transition a été reassignée $00 \rightarrow 11$ (voir texte). DIN : Diffusion Inélastique de Neutrons. Les énergies sont données en cm^{-1}	87
21	Récapitulatif des études cinétiques effectuées sur la conversion des isomères de spin nucléaire pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$	92
22	Composition de la fonction d'onde de l'état para fondamental $ 0_{00}\rangle$ pour H_2O confiné dans différents environnements obtenue à l'aide du modèle du rotateur confiné.	100
23	Temps de conversion (min) obtenus pour différents taux de dilution d' $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. τ_1 et τ_2 correspondent aux taux de conversion extraits par le modèle d'une somme de deux exponentielles simples.	106

24	Coefficients de vitesse (h^{-1}) obtenus dans ce travail extraits par le modèle du second ordre non réversible (équation 4.1) comparés aux valeurs rapportées par Mamone <i>et al.</i> (22). Les taux de remplissage en H_2O des cages sont respectivement de 50% et de 90%.	111
----	---	-----

Liste des figures

1	Assignation des axes de rotation de la molécule d'eau. On notera que la taille des atomes et la longueur des liens sont arbitraires.	9
2	Orbitales moléculaires de la molécule d'eau. On notera que les énergies ne sont pas exactes. Les 10 électrons remplissent les 5 premières orbitales.	10
3	Énergie potentielle d'une molécule d'eau calculée selon une translation le long de chacun des axes de rotation (a) via le potentiel de Lennard-Jones 12-6 et (b) via le potentiel DF-MP2 gracieusement fournie par Dre Yulia Kalugina. Les trois premiers états translationnels sont également représentés.	14
4	Modes normaux de vibration de la molécule d'eau.	15
5	Diagramme des niveaux rotationnels $J = 0, 1, 2$ ainsi que leur attribution $ J_{K_a, K_c}\rangle$ et leur symétrie. Les niveaux sont séparés en deux catégories, soit ceux symétriques (A) par rapport à l'axe C_2 (rouge) et ceux antisymétriques (B) (bleu).	17
6	(a) Évolution des populations des quatre premiers niveaux rotationnels (b) Évolution du ratio ortho/para en fonction de la température.	19
7	Figure tirée et adaptée de (20). Spectre de diffusion inélastique des neutrons de $H_2O@C_{60}$ à 90% de taux de remplissage. Le spectre en mauve représente les 90 premières minutes et celui en jaune les 90 dernières durant la conversion suite à une trempe de $T \geq 50$ K à 1.6 K. Les étiquettes en rouge représentent les transitions ayant comme état de départ l'état para 0_{00} et en bleu l'état ortho 1_{01}	23
8	Exemple de transitions permises depuis l'état fondamental para et l'état fondamental ortho dans les différents modes de vibration excités.	25

9	Simulation des transitions infrarouges attendues pour l'eau en phase gazeuse à deux différentes températures d'équilibre. Les énergies des transitions ainsi que les coefficients d'Einstein A sont tirés de (57). Les spectres sont normalisés par rapport à la transition la plus intense.	28
10	Structure cristalline cubique à faces centrées des fullerènes à température ambiante et pression normale.	29
11	Axes de symétrie de rotation du C ₆₀ . Les axes sont dans le plan perpendiculaire aux tracés.	30
12	Orientation des cages possibles lorsque T < 260K.	30
13	Dépendance de la fraction de la configuration P en fonction de la température. Les données sont tirées de David <i>et al.</i> (64).	31
14	Comparaison des niveaux d'énergie rotationnels de l'eau en phase gazeuse (49) avec les prédictions théoriques de Felker et Bačić. Les niveaux H ⁽⁰⁾ sont calculés à partir de l'Hamiltonien d'ordre 0 (équation 1.26), soit en absence de perturbation (25), V _{quad} en considérant la perturbation d'interaction quadrupolaire électrique pour l'orientation P (équation 1.28) (53) et V _{dd} celle de l'interaction dipolaire électrique intermoléculaire (équation 1.27) (52). Pour les énergies du dernier, celles en vert ont été calculées avec $\mu = 1.85$ Debye et celles en orange avec $\mu = 0.51$ Debye.	34
15	Perturbation des états rotationnels (J < 3) à dci = 0 Å (la distance entre le centre de masse et le centre d'interaction de la molécule) en fonction de la courbure du potentiel k. La notation est : J _{k_Ak_C} ,nl. Les courbes en vert sont les états translationnels tandis que celles en rouge et en bleu sont respectivement les états rotationnels des isomères de spin nucléaire para et ortho.	35
16	Perturbation des états rotationnels (J < 3) à k = 32 J.m ⁻² en fonction du dci. La notation est : J _{k_Ak_C} ,nl. Les cercles vides (○) sur la figure correspondent aux énergies obtenues avec le modèle quantique 6D et les croix (x) à celles mesurées par diffusion inélastique des neutrons (voir tableau 6) (25). Les courbes en vert sont les états translationnels tandis que les courbes en rouge et en bleu sont respectivement les états rotationnels des isomères de spin nucléaire para et ortho.	38

17	Évolution de l'énergie du niveau rotranslational $1_{11,00}$ en fonction de d_{ci} . Les constantes rotationnelles A et C sont celles obtenues afin de reproduire les données en phase gazeuse ($A = 27.832 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.420 \text{ cm}^{-1}$, $C = 9.499 \text{ cm}^{-1}$; $d_{OH} = 95.85 \text{ pm}$; $\angle HOH = 105.25^\circ$). La région ombragée correspond à l'énergie mesurée par DIN en considérant l'incertitude associée (20).	40
18	Montage expérimental du laboratoire Ayotte vue de côté ① Pompe turbomoléculaire ② Jauge de pression ③ Échantillon ④ Bouclier thermique ⑤ Cryostat	42
19	Porte-échantillon a) au laboratoire Ayotte vue du dessous et b) au LERMA vue de côté. ① Doigt froid ② Résistance électrique ③ Substrat ④ Diode de silicium . . .	45
20	Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nexux 670 couplé à la chambre d'analyse en transmission.	47
21	Effet de la purge du spectromètre sur un spectre simple faisceau au travers du système sans échantillon.	48
22	Dispositif de sublimation	50
23	Vue intérieure du dispositif de sublimation utilisé pour la déposition de fullerène sur un substrat de (a) cuivre et de (b) KBr. Le cône noir sur la figure (a) représente la sublimation du C_{60}	51
24	Évolution de la population normalisée du niveau para fondamental 0_{00} en fonction de la température. Le processus de changement de population hors équilibre est représenté par une trempe de 40 K à 7.5 K suivie d'un recuit de 7.5 K à 20 K. . . .	53
25	Évolution de la transition para $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 de l'échantillon à 50 % de taux de remplissage suite à un recuit de température 7.5 K \rightarrow 20 K. Les données en rouges représentent le signal intégré lorsque la température de consigne de 20 K a été atteinte.	55
26	Caricature de l'évolution des populations rotationnelles avant (gauche) pendant (milieu) et après (droite) un recuit de température de 7.5 K \rightarrow 20 K.	55
27	Comparaison des spectres d'un échantillon à 50% de taux de dilution (cet ouvrage) à 20 K avec un échantillon à 5 K possédant un taux de remplissage de 80% tiré de (32). Les transitions étiquetées en rouge sont attribuées à l'isomère de spin para et celles en bleu à l'isomère de spin ortho. NRM : <i>Non-Rotating monomer</i>	58

28	Spectres d'absorbances dans ν_2 d'un échantillon $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à 50 % de taux de remplissage des cages. Les transitions étiquetées en rouge sont attribuées à l'isomère de spin para et celles en bleu à l'isomère de spin ortho. Att : Attribution proposée (voir texte). LO : <i>Local Oscillator</i> . NRM : <i>Non-Rotating monomer</i>	60
29	Spectres d'absorbances dans $\nu_3-\nu_1$ d'un échantillon $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à 50 % de taux de remplissage des cages. Les transitions étiquetées en rouge sont attribuées à l'isomère de spin para et celles en bleu à l'isomère ortho. NRM : <i>Non-Rotating monomer</i>	61
30	Transitions inconnues en phase gazeuse dans ν_2 pour l'échantillon à 50% de taux de remplissage en fonction de la température. LO = Oscillateur Local (<i>Local Oscillator</i>).	70
31	Énergie des états rotationnels ($J < 3$) avec $k = 13 \text{ J.m}^{-2}$ en fonction de dci. La notation est : $J_{k_a k_c, \text{nl}}$. Les traits oranges indiquent l'énergie mesurée par diffusion inélastique des neutrons et celui en noir l'énergie translationnelle proposée dans ce travail (voir tableau 6) (25). Les courbes en vert sont les états translationnels tandis que celles en rouge et en bleu indiquent respectivement les états rotationnels attribués aux isomères para et ortho.	72
32	Reproduction de la figure 7 afin de faciliter la discussion : Figure tirée et adaptée de (20). Spectre de diffusion inélastique des neutrons de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à 90% de taux de remplissage. Le spectre en mauve représente les 90 premières minutes et celui en jaune les 90 dernières durant la conversion suite à une trempe de $T \geq 50 \text{ K}$ à 1.6 K. Les étiquettes en rouge représentent les transitions ayant comme état de départ l'état para 0_{00} et en bleu l'état ortho 1_{01}	73
33	Transitions Att-1 et LO dans ν_2 pendant une conversion suite à un recuit de 7.5 K vers 20 K de l'échantillon à 50% de taux de dilution. Les spectres de gauche sont les spectres d'absorbance avec le spectre de référence à 300 K et ceux de droite, avec le premier spectre de conversion à 20 K en guise de référence. Les lignes tiretées sont là comme support visuel.	75
34	Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 à l'équilibre thermodynamique à 5 K à différents taux de dilution.	77
35	Transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 à l'équilibre thermodynamique à 5 K à différents taux de dilution.	80

36	Transition NRM (<i>Non-Rotating Monomer</i>) dans ν_2 à l'équilibre thermodynamique à 5 K à différents taux de dilution.	81
37	(a) Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au début et à la fin de conversion suite à une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K de l'échantillon à 50% de taux de dilution. (b) Évolution de la fréquence du maximum d'intensité ainsi que de l'aire sous la courbe de l'absorbance en fonction du temps pendant la conversion.	82
38	Représentation simpliste du mécanisme de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau. Il s'agit du modèle de relaxation quantique (26).	94
39	Comparaison des énergies des modes translationnels de l'eau confinée dans une matrice d'argon (vert) et dans une cage de fullerène C ₆₀ (orange) calculées selon les calculs DF-MP2, gracieusement réalisés par Yulia Kalugina, avec les énergies des modes rotationnels mesurés en phase gazeuse (rouge pour les états para et bleu pour les états ortho) (49). Les flèches noires indiquent les couplages possibles entre les états ortho et para calculés selon Curl <i>et al.</i> (26) et celles en magenta, les couplages additionnels déterminés par Dr Wespiser pour l'eau confinée dans l'Ar à partir du modèle du rotateur confiné (10).	100
40	Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température 45 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 1% de taux de remplissage en H ₂ O des cages. Un temps de conversion de 1006 ± 6 min est obtenu avec une régression exponentielle simple (équation 4.5).	102
41	Temps de conversion obtenus pour l'eau confinée dans le fullerène (1% de taux de remplissage) et dans une matrice d'argon (1/5000) suite à une régression exponentielle de l'intensité de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 (9). L'encadré est une représentation arrhénienne des constantes de vitesse ortho vers para, k_{op} , et para vers ortho, k_{po} , des isomères de spin nucléaire de H ₂ O@C ₆₀	104
42	Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H ₂ O des cages. Un temps de conversion $\tau^{(1^{er}ordre)}$ de 412 ± 10 min est obtenu avec une régression exponentielle simple (équation 4.5) tandis que le coefficient de vitesse $\kappa^{(2^{e}ordre)}$ de 0.164 ± 0.003 h ⁻¹ est obtenu avec une régression d'une cinétique d'ordre deux non réversible (équation 4.1).	105

43	Évolution du signal intégré ($I_{eq} - I(t)$) de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H ₂ O des cages. Un temps de conversion de 582 ± 9 min est obtenu avec une régression linéaire.	107
44	Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite d'une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H ₂ O des cages. Un temps de conversion de 582 ± 9 min et 96 ± 1 min est obtenu avec une régression d'une somme de deux exponentielles simples. La courbe du graphique de droite est le résidu de l'ajustement de la courbe du graphique de gauche.	108
45	Temps de conversion obtenus à différentes concentrations en fonction de la température. Les barres d'erreur ont été obtenues suite à l'ajustement du modèle cinétique présenté à l'équation 4.5 (3σ). τ_1 (fin de conversion) et τ_2 (début de conversion) correspondent aux taux de conversion extraits par le modèle d'une somme de deux exponentielles simples	110
46	Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H ₂ O des cages. Un coefficient de vitesse κ de 0.158 ± 0.004 h ⁻¹ est obtenu avec une régression d'une cinétique d'ordre deux non réversible (équation 4.1). L'encadré est un affichage ($A/(I_p(t) - B)$) correspondant à une linéarisation de l'équation 4.1 satisfaisante jusqu'à 15 h.	111
47	Comparaison des temps de conversion obtenus à différents taux de dilution dans ce mémoire avec ceux rapportés dans la littérature. Les taux de remplissage d'H ₂ O@C ₆₀ dans les ouvrages sont : Beduz <i>et al.</i> : 60% (19), Zhukov <i>et al.</i> : 5% (21) et Suzuki <i>et al.</i> : 100% (23).	113
48	Densité d'états vibrationnels (phonons) mesurée par diffusion inélastique de neutron pour l'argon (103) et le fullerène (61, 62).	115
49	Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au début et à la fin de conversion suite à une trempe de température 45 K \rightarrow 6 K de l'échantillon à 1% de taux de dilution.	120
50	Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au début et à la fin de conversion suite à une trempe de température 60 K \rightarrow 5 K de l'échantillon à 10% de taux de dilution.	121

51	Énergie potentielle d'une molécule d'eau dans différents environnements de confinement calculée (DF-MP2) gracieusement fournie par Dre Yulia Kalugina. Les trois premiers états translationnels sont également représentés.	121
52	Comparaison des transitions rovibrationnelles obtenues pour l'eau en phase gazeuse (haut) et confinée dans le C ₆₀ pour un échantillon à 50% de taux de dilution (bas). Les intensités en phase gazeuse ont été calculées à la section 1.2. NRM : <i>Non-Rotating Monomer</i>	123
53	Ouverture de la cage. Image gracieusement fournie par Pascal Léveillé.	124
54	Insertion de la molécule d'eau et fermeture de la cage. Image gracieusement fournie par Dr Pascal Léveillé.	125

Introduction

Intérêts des isomères de spin nucléaire de l'eau

Le phénomène d'isomère de spin (ISN) est présent pour n'importe quelle molécule comportant des spins nucléaires non nuls indiscernables. L'eau (H_2O), le méthane (CH_4), l'ammoniaque (NH_3), le formaldéhyde (H_2CO) et l'éthylène (C_2H_4) en sont quelques exemples. L'étude des isomères de spin nucléaire de ces petites molécules ne date pas d'aujourd'hui. Les premières mesures remontent au début des années 1900 et ont été réalisées sur l'hydrogène liquide (1, 2). Pourtant, l'étude des isomères de spin nucléaire est encore d'actualité.

Plusieurs domaines contemporains reposent sur les propriétés de ces derniers. En astrophysique, la mesure spectroscopique des populations des isomères de spin nucléaire, dans le cas de la molécule d'eau, le ratio ortho/para (OPR signifiant *Ortho to Para Ratio*), permet la déduction d'une température appelée la température de spin. En effet, les populations relatives de chaque ISN ne dépendent que de la température à l'équilibre thermodynamique. Il sera vu dans le prochain chapitre que l'OPR de l'eau est égal à 3 aux températures supérieures à environ 50 K et diminue rapidement lorsque la température d'équilibre chute sous les 30 K. Une température de spin de l'eau déduite à partir des transitions mesurées expérimentalement dans plus d'une dizaine d'objets célestes variant entre 20 K et 65 K est répertoriée (3). En chimie organique, la sensibilité de la spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire), qui limite sa capacité à détecter des molécules, est reliée à la différence de population dans les états de spin nucléaire, soit la polarisation des spins qui est accomplie à l'aide d'aimants supraconducteurs. Avec la compréhension des propriétés des isomères de spin nucléaire et le contrôle des populations relatives, il est possible de créer un déséquilibre dans les populations de spins augmentant ainsi la sensibilité des expériences de RMN. Par exemple, la *Parahydrogen Induced Polarization* (PHIP) est une méthode d'hyperpolarisation couramment utilisée nécessitant l'hydrogénation d'une molécule par de l'hydrogène para permettant d'augmenter la sensibilité d'un facteur 10^4 - 10^5 (4).

Parmi les méthodes d'enrichissement existantes et les molécules possédant une isomérisation de spin, il sera vu au travers de ce mémoire le confinement de la molécule d'eau et son effet sur la spectroscopie et la conversion des ISN qui est suffisamment lente pour préparer des distributions hors-équilibre. Les premiers intérêts vis-à-vis les isomères de spin nucléaire de l'eau par la communauté scientifique en phase condensée débutent dans les années 1960. L'étude des ISN de l'eau est réalisée suite à un confinement de cette dernière dans une matrice de gaz rares (Ne, Ar, Kr, Xe) (5-8). En condensant un jet de gaz contenant une molécule d'intérêt, par exemple de l'eau, il est possible de créer un solide piégeant cette dernière dans une cavité formée par le réseau cristallin d'atomes de gaz rares. Le confinement permet d'isoler la molécule d'eau sans gêner sa rotation (élimination des interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$), un comportement spécifique à la phase gazeuse, à des températures aussi basses que quelques kelvins. L'étude des isomères de spin nucléaire de l'eau confinée est toujours d'actualité faisait l'objet de plusieurs thèses dans les dernières années (9-11). Malgré que les isomères de spin nucléaire de l'eau dans les milieux de confinement soient connus, la richesse dans les signatures spectroscopiques et dans les cinétiques de conversion de ces derniers requiert encore l'attention des chercheurs.

Effets du confinement sur la dynamique rotationnelle et la conversion des ISN de la molécule d'eau

Les effets du confinement sur les degrés de liberté (rotation, vibration et translation) de l'eau ont été découverts dans les années 60, mais ne sont pas encore compris. La prochaine section est séparée en deux parties soit la présentation des évidences expérimentales du confinement sur la spectroscopie ainsi que sur la conversion des ISN de l'eau, et les modèles théoriques développés à ce jour pour les décrire.

Spectroscopie

Comme mentionné auparavant, les premières mesures des transitions rovibrationnelles de l'eau confinée dans les matrices de gaz rares par spectroscopie infrarouge remontent aux années 1960 (5-7, 12). En examinant les transitions observées pour l'eau et ses isotopes (H_2O , HDO et D_2O) à différentes concentrations et à différentes températures dans diverses matrices (N_2 , Ar, Kr, Xe), les effets du confinement sont évidents. Un décalage de chacune des fréquences des modes vibrationnels ν_1 , ν_2 et ν_3 est spécifique à chaque environnement de confinement. Le décalage vibrationnel

est attribué à un changement dans la polarisabilité de la matrice (5) et à des effets diélectriques (12). En déplaçant l'origine des transitions vibrationnelles et en utilisant les constantes rotationnelles de l'eau en phase gazeuse, les chercheurs ont été capables de bien reproduire les fréquences rovibrationnelles mesurées dans les différentes matrices et ont conclu que l'eau est libre de rotation. La rotation libre implique que les états rotationnels sont très peu perturbés sous confinement. Par contre, Redington et Milligan observent une exception à ces comparaisons, soit une perturbation de l'énergie du niveau $2_{-1} (2_{12})^2$ de l'eau dans ν_2 lorsque cette dernière est confinée dans une matrice d'argon (7). Les auteurs proposent la perturbation de ce niveau par l'apparition d'un état translationnel possédant une énergie similaire. Les détails de leur modèle sont donnés dans la prochaine section.

Lorsqu'un potentiel de confinement est appliqué sur une molécule, les états de translation deviennent quantifiés contrairement à l'énergie cinétique d'une molécule libre en phase gazeuse. Il a fallu attendre en 2004 pour que Michaut *et al.* assignent deux transitions dans ν_2 impliquant un état translationnel quantifié de l'eau confinée en matrice d'argon (13). À très basses températures, les transitions $0_{00};00 \rightarrow 0_{00};01^3$ et $1_{01};00 \rightarrow 1_{01};01$ sont assignées à deux attributs spectroscopiques permettant d'extraire expérimentalement l'énergie du premier état translationnel pour H_2O dans une matrice d'Ar ($\approx 70 \text{ cm}^{-1}$). De plus, plusieurs auteurs indiquent la présence d'une transition rovibrationnelle interdite en phase gazeuse due aux propriétés de symétrie lors du confinement de H_2O (6, 7, 14). Il s'agit d'une transition purement vibrationnelle (NRM : *Non-Rotating Monomer*) dans le mode de cisaillement de vibration ν_2 et est attribuée à une molécule d'eau fermement piégée dans les sites interstitiels du réseau cristallin (7).

Depuis 2011, un nouveau milieu de confinement de l'eau est accessible : l'endofullerène $H_2O@C_{60}$ (15). Basé sur la synthèse de type "chirurgie moléculaire" développé par Komatsu *et al.* pour l'encapsulation d' $H_2@C_{60}$ (16), les liens carbone-carbone d'une molécule de C_{60} peuvent être sélectivement brisés créant ainsi une ouverture assez grande pour l'insertion d'une seule molécule d'eau. Il est également possible de reformer les liens brisés refermant la cage et emprisonnant la molécule à l'intérieur. Ce type de réactions est également à la base de la synthèse des complexes $HF@C_{60}$ (17) et $CH_4@C_{60}$ (18).

La molécule d'eau est également libre de rotation dans le fullerène C_{60} . Via des mesures par diffusion inélastique des neutrons (19, 20), par spectroscopie infrarouge lointain (19) et par spectroscopie térahertz pulsée dans le régime térahertz (21), l'énergie des états rotationnels de la molécule

2. La première notation est J_τ et la deuxième est $J_{K_a K_c}$ où J est le moment angulaire rotationnel, $\tau = K_a - K_c$ qui sont les projections du moment angulaire rotationnel J dans la limite prolata et oblate respectivement

3. Notation $J_{K_a K_c};nl$ où n est l'excitation translationnelle radiale et l est l'excitation translationnelle angulaire (voir note en bas de page 2)

d'eau piégée dans le C_{60} coïncide très bien avec celle mesurée en phase gazeuse. Or une observation surprenante est faite : il y a une levée de dégénérescence du niveau rotationnel ortho fondamental 1_{01} . Ce phénomène n'a jamais été observé lors des études spectroscopiques de l'eau confinée dans les différentes matrices de gaz rares. Des études par RMN (22) et par mesure de la capacité calorifique du complexe $H_2O@C_{60}$ (23) supportent la levée de dégénérescence du niveau 1_{01} .

En 2016, Felker et Bačić développent un modèle quantique 6D pour l'endofullerène $H_2O@C_{60}$ permettant de prédire l'énergie des états rotranslationnels (24). Différentes interactions peuvent être ajoutées au modèle théorique, par exemple l'interaction dipolaire électrique entre deux molécules d'eau voisines permettant d'expliquer la levée de dégénérescence des niveaux rotationnels causée par le bris de symétrie de l'environnement (25). De plus, les auteurs proposent l'assignation d'une transition impliquant un état translationnel $0_{00} \rightarrow n = 1 + 1_{01}$ sur les spectres de diffusion inélastique des neutrons (20). Une première quantification de l'énergie translationnelle de la molécule d'eau confinée dans le C_{60} est donnée à 162 cm^{-1} . Cette énergie sera remise en question au chapitre 1 par nos calculs du potentiel de confinement ainsi qu'au chapitre 3 lors de l'assignation des transitions spectroscopiques.

Conversion des ISN

La quantification de l'énergie des modes de translation de la molécule d'eau lorsque confinée a des impacts très importants sur la spectroscopie de cette dernière, par exemple l'apparition des transitions rotranslationnelles et le décalage de certaines transitions rotationnelles, mais également sur la conversion des isomères de spin nucléaire.

En 1960, bien que la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau via les changements d'intensité des transitions rovibrationnelles est observée après un changement rapide de température, peu d'information sur les mécanismes de conversion est connue (8). Comme il sera vu au chapitre 4, la conversion entre les isomères de spin nucléaire est possible lorsqu'il y a un couplage entre ces derniers causés par une interaction hyperfine. Initialement proposé par Curl *et al.* (26), les interactions magnétiques intramoléculaires spin-rotation et intermoléculaires spin-spin seraient à la base de la conversion des ISN de H_2O , CH_2O et CH_4 et sont la base du modèle de relaxation quantique. Par contre, appliqués à une molécule d'eau complètement isolée, les temps de conversion sont estimés à $\approx 10^{10}$ années à 3 K contrairement au temps de conversion de l'eau isolée dans les matrices de gaz rares qui sont de l'ordre des centaines de minutes (27-29). De plus, les temps de conversion sont dépendants du milieu de confinement (30). La présence d'isotopes magnétiques du

néon, du krypton et du xénon pourrait être en partie responsable des différents temps de conversion rapportés. Par contre, en comparant les cinétiques de conversion des ISN de l'eau dans un solide d'argon et un solide de para-H₂, deux environnements dont le caractère magnétique des isotopes peut être négligé, des différences sont observées (680 ± 30 minutes à 4.2 K dans l'Ar ((30) et 32 ± 2 min à 2.4 K dans para-H₂ (31)).

Des études des cinétiques de conversion des ISN de l'eau encapsulée dans le C₆₀ ont déjà été réalisées. Un premier temps de conversion a été mesuré à 720 ± 80 min à 3.5 K par spectroscopie infrarouge lointain réalisée sur un échantillon à 60% taux de remplissage (19). Des temps de conversion similaires ont été mesurés à 4 K, soit de 673 ± 8 min et de 810 ± 15 min, par spectroscopie infrarouge lointain pulsée sur un échantillon à 5% de taux de remplissage relevant des questionnements sur la dépendance des cinétiques en fonction de la concentration en eau dans les cages et de la température (21). Comme les molécules d'eau sont piégées dans la cavité des cages de fullerène, les distances moyennes intermoléculaires H₂O-H₂O sont différentes selon le taux de remplissage des cages. À ce jour, plusieurs modèles cinétiques ont été proposés afin d'ajuster l'évolution des ISN de l'eau à différents taux de remplissage dont une cinétique du premier ordre (19, 21), du second ordre (11, 22, 32-34) et même une somme de deux cinétique du premier ordre (23). Les études des cinétiques réalisées à ce jour n'ont pas permis d'élucider la dépendance des temps de conversion avec la concentration et de proposer un modèle cinétique satisfaisant basé sur les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

En utilisant le modèle de la particule dans une boîte sphérique, Redington et Milligan ont calculé l'énergie attendue de la quantification de la translation de la molécule confinée (7). L'énergie obtenue est très près des transitions rotationnelles, laissant croire une perturbation possible du niveau 2_{-1} (2_{12}) par un de ces niveaux. Bien qu'il ne soit pas développé lors de la publication de ces articles, les auteurs évoquent le rôle du couplage rotation-translation (RTC⁴). Ce dernier a été proposé par Friedmann et al. en 1962 dans une série de quatre articles permettant d'expliquer les transitions rovibrationnelles de petites molécules linéaires (HCl, DCl, HBr, DBr, CO) dans une matrice de néon, d'argon, de krypton ou de xénon (35-38).

En effet, lorsqu'une molécule est confinée, il se peut que l'origine du mouvement de rotation de cette dernière ne coïncide pas avec son centre de masse comme c'est le cas dans la phase gazeuse. Dû à la topologie du potentiel de confinement, qui découle des interactions répulsives entre le nuage électronique de la molécule confinée et le milieu de confinement, la molécule ne tourne pas autour de son centre de masse, mais effectue plutôt un mouvement rotationnel effectif autour du centre d'interaction (CI). Il s'agit du point, dans le repère de la molécule, qui minimise son éner-

4. *Rotation-Translation Coupling*

gie en considérant la dépendance angulaire du potentiel de confinement. De plus, lorsque le CI se déplace à l'intérieur du milieu de confinement créé par les atomes environnants, son énergie potentielle est représentée par le modèle de l'oscillateur harmonique isotrope à 3 dimensions. Ainsi, lorsque la molécule subit une rotation, la position de son centre de masse change ; autrement dit elle se déplace. Il en résulte un couplage entre la rotation de la molécule et sa translation, le RTC.

Le modèle du RTC a été adapté à d'autres molécules dont le CH_3F (39) et l'eau (40). En 2013, le modèle du couplage RTC est appliqué à la description d'un rotateur asymétrique confiné (H_2O , D_2O et HDO) piégé dans les matrices de néon, d'argon et de krypton (40). Les fréquences des transitions rovibrationnelles de l'eau et de plusieurs de ses isotopomères ainsi que l'énergie des modes translationnels sont alors bien reproduites en considérant le couplage RTC.

Motivations et pertinence des études de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$

Malgré les nombreuses études spectroscopiques et des cinétiques de conversion des ISN de l'eau confinée, le rôle des modes translationnels est encore ambigu. Selon le modèle RTC, plus la différence en énergie entre les états de translation et de rotation est petite, plus le couplage RTC sera important. Or, le mélange des fonctions d'onde permet, avec le couplage spin-rotation intramoléculaire, d'ouvrir de nouveaux canaux de conversion des ISN. La combinaison du modèle du rotateur asymétrique confiné de Ceponkus *et al.* (40) et du modèle de relaxation quantique de Curl *et al.* pourrait permettre de concilier la quantification des états translationnels et l'accélération de la conversion des ISN causée par le confinement. L'étude spectroscopique et des cinétiques de conversion des ISN de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ permettront de confirmer cette hypothèse puisque l'énergie des états translationnels est très différente de celle des autres milieux de confinement (gaz rares). En absence d'interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, il est donc attendu que les cinétiques de conversion des ISN soient beaucoup plus lentes dans le C_{60} que dans les matrices de gaz rares en raison de l'énergie des états translationnels plus élevées mélangeant moins efficacement les états rotranslationnels de l'eau.

De plus, l'absence des spectres rovibrationnels de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ limite le développement de modèles théoriques puisque les différentes interactions intra- et inter-moléculaires en jeu n'ont pas été rapportées dans la littérature. Aujourd'hui, les modèles théoriques ont dépassé les observations expérimentales. Par exemple, plusieurs groupes de recherche rapportent différents décalages des fréquences vibrationnelles d' $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ par rapport à la phase gaz malgré qu'aucunes données expérimentales ne permettent la validation de ces modèles (41-43).

Les concepts théoriques nécessaires à la compréhension du milieu d'étude $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ ainsi que les modèles théoriques utiles seront présentés au chapitre 1. Par la suite, au chapitre 2, la méthodologie expérimentale ainsi que les dispositifs utilisés seront vus en détail. Les résultats de l'étude spectroscopique effectuée à l'aide de différents échantillons à différents taux de remplissage $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}/\text{C}_{60}$ serviront à extraire les énergies des états rotranslationnels et ainsi à expliquer certaines anomalies observées en évoquant les interactions intramoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{60}$ et les interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Ces interactions hyperfines serviront au chapitre 4 à l'élaboration des différents mécanismes responsables des cinétiques de conversion en fonction du le taux de remplissage en eau des cages. Le rôle du confinement sur la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau sera davantage compris lors de la comparaison des résultats obtenus dans ce travail avec ceux rapportés lors des études en matrices de gaz rares.

Chapitre 1

Théorie

Les isomères de spin nucléaire sont des molécules ayant la même composition chimique et comportant des noyaux indiscernables possédant un spin nucléaire non nul. L'hydrogène (H_2), l'eau (H_2O), l'acétylène (C_2H_2) et le méthanol (CH_3OH) en sont des exemples. Ils sont une conséquence directe du principe d'indiscernabilité. À partir des propriétés de symétrie des fonctions d'onde décrivant une molécule d'eau, il devient évident que la spectroscopie rovibrationnelle est une méthode efficace pour sonder les différents isomères de spin nucléaire. Dans ce chapitre, il sera question d'établir les propriétés quantiques de l'eau et de leur observation par spectroscopie infrarouge ainsi que deux modèles des effets de confinements sur les propriétés de la molécule d'eau.

1.1 Degrés de liberté

Le spin est une propriété intrinsèque des particules élémentaires. Il représente le moment angulaire magnétique intrinsèque de ces dernières. Dans le cas du noyau, le nombre de neutrons (n) et de protons (p) déterminent le spin nucléaire total. La masse atomique ($p + n$) et le numéro atomique (p) doivent être impairs afin que le spin nucléaire soit non nul. Il est représenté par le nombre quantique I ayant comme valeur possible $I = \frac{c}{2}$ où $c \in \mathbb{N}$. De plus, les noyaux sont composés de particules chargées. Le mouvement d'une charge, soit la rotation du noyau, crée un moment magnétique ($\vec{\mu}$). Il est possible de relier le moment angulaire de spin et le moment angulaire magnétique avec le rapport gyromagnétique (γ).

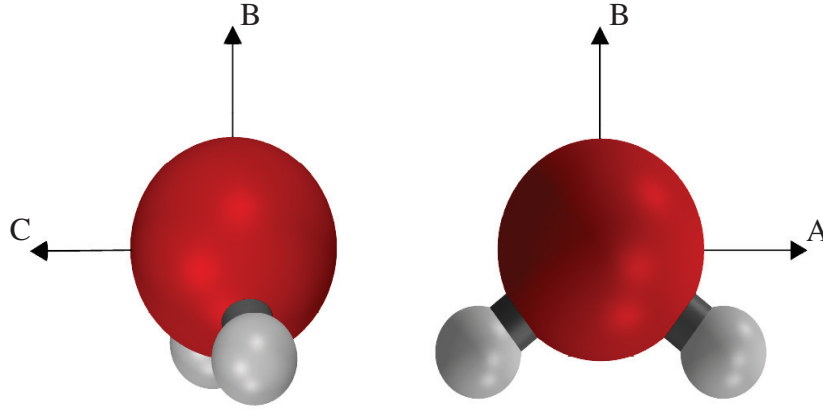


Figure 1 Assignment des axes de rotation de la molécule d'eau. On notera que la taille des atomes et la longueur des liens sont arbitraires.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

Le principe de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est basé sur l'interaction entre un champ magnétique externe (\vec{B}_0) et un moment magnétique non nulle.

Dans le cas de la molécule d'eau, en considérant l'isotope naturel le plus abondant pour chacun des éléments, seulement les deux atomes d'hydrogène possèdent des spins nucléaires non nuls, soit $I = 1/2$ ($I = 0$ pour ^{16}O). De plus, les atomes d'hydrogène sont indiscernables sous permutation ou encore lors d'une rotation C_2 par rapport à l'axe B de la figure 1. Ils sont donc des fermions identiques et ne peuvent donc pas occuper le même état quantique. Ils sont donc assujettis au principe d'exclusion de Pauli. Un phénomène connu de ce principe est l'alignement antiparallèle des spins électroniques de deux électrons qui occupent la même orbitale. Avec les avancées de la mécanique quantique, l'énoncé a été généralisé à la fonction d'onde totale d'une molécule : la fonction d'onde de deux fermions identiques doit être antisymétrique sous permutation (\hat{P}).

$$\hat{P}_{H_1 H_2} |\Psi_{H_2O}\rangle = -|\Psi_{H_2O}\rangle \quad [1.1]$$

En contraste, lorsqu'un système est composé de bosons, particules ayant un spin entier, la fonction d'onde doit être symétrique sous permutation de particules identiques. Les deux types de particules sont à la base des statistiques de Fermi-Dirac (fermions) et Bose-Einstein (bosons).

En traitant le mouvement des noyaux et des électrons séparément (approximation de Born-Oppenheimer) et en négligeant le couplage entre les différents degrés de liberté (translation-rotation-vibration-

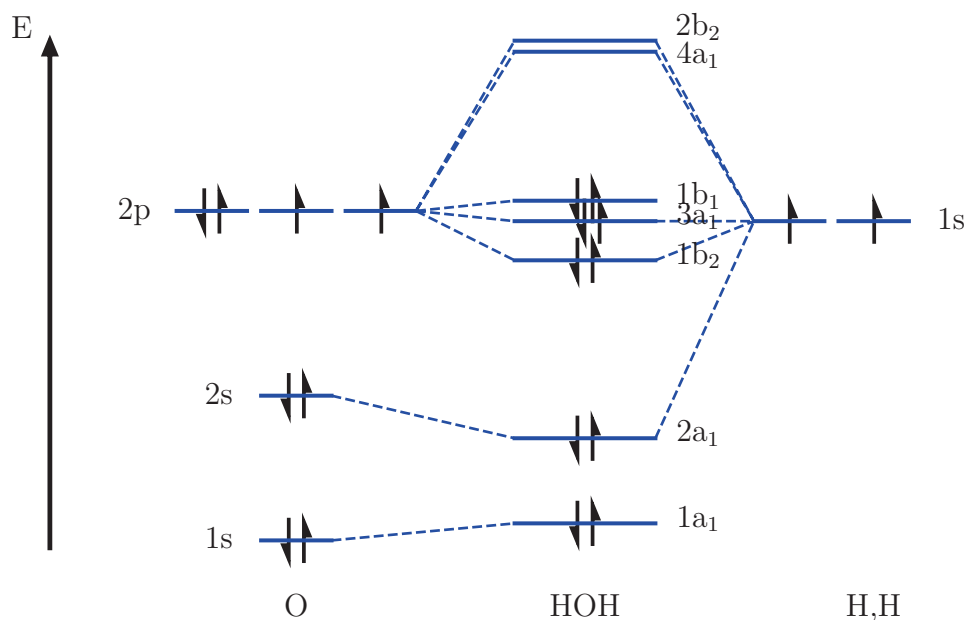


Figure 2 Orbitales moléculaires de la molécule d'eau. On notera que les énergies ne sont pas exactes. Les 10 électrons remplissent les 5 premières orbitales.

spin), il est possible d'écrire la fonction d'onde totale de l'eau comme étant le produit de chaque fonction d'onde décrivant le système :

$$|\Psi_{H_2O}\rangle = |\Psi_{elec}\rangle \otimes |\Psi_{trans}\rangle \otimes |\Psi_{vib}\rangle \otimes |\Psi_{rot}\rangle \otimes |\Psi_{spin}\rangle \quad [1.2]$$

où les fonctions d'onde sont respectivement celles électronique, translationnelle, vibrationnelle, rotationnelle et de spin. La description de la fonction d'onde translationnelle est primordiale lorsque la molécule est confinée, concept mentionné à la section 1.1.2. Dans le cas d'une molécule en phase gazeuse, il est possible de faire abstraction à la fonction d'onde translationnelle. Une section est dédiée à chaque contribution afin de comprendre comment il est possible d'observer les isomères de spin nucléaire par spectroscopie rovibrationnelle en considérant les symétries des fonctions d'onde (Γ).

1.1.1 Fonction d'onde électronique

Afin de déduire la symétrie de la fonction d'onde électronique, il est nécessaire de construire un diagramme d'orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques (voir figure 2). Les 10 électrons de la molécule d'eau, soit l'électron issu de la configuration $1s^1$ de chaque atome d'hydrogène et les huit électrons de l'oxygène issus des configurations $1s^2$, $2s^2$ et $2p^4$, occupent les cinq premières orbitales moléculaires de H_2O . La symétrie de la fonction d'onde électronique totale de l'état fondamental est donnée en multipliant la symétrie de chaque orbitale :

$$\Gamma = (1a_1)^2 \otimes (2a_1)^2 \otimes (1b_2)^2 \otimes (3a_1)^2 \otimes (1b_1)^2 = A_1 \quad [1.3]$$

Il est attendu que la fonction d'onde soit totalement symétrique puisque chaque orbitale accueille deux électrons. L'écart HOMO¹-LUMO² de l'eau a été mesuré à 7.4 eV (60 000 cm^{-1})(44). Comme il est impossible d'effectuer une transition électronique par spectroscopie infrarouge moyen ($\approx 500\text{-}4000\text{ }cm^{-1}$) ou via l'énergie thermique disponible ($300\text{ kT} \approx 200\text{ }cm^{-1}$), nous allons donc supposer que la fonction d'onde électronique est en tout temps dans l'état fondamental de symétrie A_1 .

1.1.2 Fonction d'onde translationnelle

Une molécule en phase gazeuse est libre de déplacement. La translation de cette dernière, dans le référentiel du centre de masse, ne fait pas varier son énergie et peut être négligée. La symétrie du mode de translation est de type A_1 . Par contre, lorsqu'une molécule est confinée, soit encapsulée dans une autre molécule ou à l'aide d'un potentiel externe comme lorsque piégée dans un site substitutionnel dans un solide, l'énergie translationnelle devient quantifiée. Les endofullerènes ($H_2@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$, $HF@C_{60}$), les matrices de gaz rares et les structures organométalliques (MOF^3) sont des exemples de ce genre de système. Le modèle jouet de référence couramment utilisé pour représenter ce genre de système est celui de la particule dans une boîte en 3D. Dans cet ouvrage, le modèle de l'oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions est considéré puisque la force exercée sur le système dépend de son écart avec la position d'équilibre.

$$\mathcal{H}_{trans} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{confinement} \quad [1.4]$$

-
1. *Highest occupied molecular orbital* - Haute occupée
 2. *Lowest occupied molecular orbital* - Basse vacante
 3. *Metal-organic framework*

L'Hamiltonien translationnel est calculé à partir de l'énergie cinétique d'une particule libre ($-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$) et de l'énergie potentielle causée par le confinement :

$$V_{confinement} = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad [1.5]$$

L'énergie potentielle est dépendante d'une constante de rappel k et de la position du centre de masse de la molécule (r) par rapport à l'équilibre (r_0). La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet Hamiltonien harmonique à 3D mène à la quantification des états énergétiques aux valeurs :

$$E_{trans} = (n + \frac{3}{2})\hbar\omega \quad [1.6]$$

où

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [1.7]$$

μ étant la masse réduite de la molécule et ω la fréquence angulaire de l'oscillateur. Ces énergies sont seulement valides lorsque le potentiel de confinement $V_{confinement}$ est un potentiel harmonique isotrope à 3D (équation 1.5). Les fonctions d'onde translationnelles sont représentées par le produit de fonctions d'Hermite (pour l'excitation radiale) et des harmoniques sphériques (pour l'excitation orbitale). Il s'en suit que pour l'état fondamental translationnel ($n = 0$ le quanta translationnel, $l = 0$ le quanta rotationnel), la fonction d'onde est totalement symétrique A_1 (45).

La difficulté du calcul des niveaux d'énergie translationnelle réside dans l'évaluation du paramètre k , la constante de rappel ou de force. Ce terme représente les différentes interactions en jeu entre la molécule hôte et son environnement. Idéalement, le potentiel V doit être obtenu en construisant une surface d'énergie potentielle *ab initio*. Présentement, ce potentiel a seulement été calculé pour le couple HF@C₆₀ (46). Dans le cas des autres endofullerènes H₂@C₆₀ et H₂O@C₆₀, un potentiel semi-empirique binaire distribué de Lennard-Jones (LJ) 12-6 est décrivant l'énergie potentielle d'interaction entre chaque paire d'atome construit (24, 43, 47, 48) :

$$V_{LJ} = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^{60} 4\epsilon_i [(\frac{\sigma_i}{r_{ik}})^{12} - (\frac{\sigma_i}{r_{ik}})^6] \quad [1.8]$$

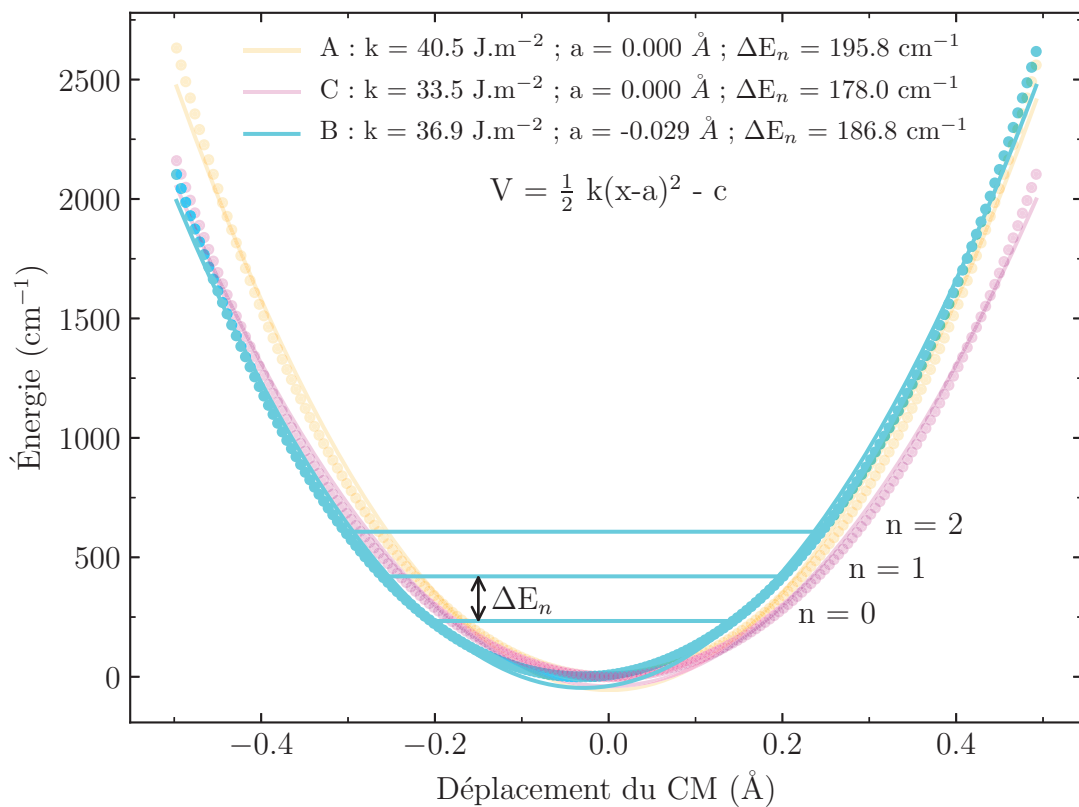
où $\sigma_O = 3.372 \text{ \AA}$, $\sigma_H = 2.640 \text{ \AA}$, $\epsilon_O = 36.34 \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_H = 8.95384 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas du confine-

ment d'une molécule d'eau (43). Les variables sont respectivement la distance à l'équilibre entre les atomes, σ_i , la profondeur du puits, ϵ_i , pour l'oxygène et les hydrogènes et r_{ik} la distance entre ces derniers et les atomes de carbone formant la cage. Ces paramètres ont été obtenus par régression d'un modèle DFT-SAPT⁴ *ab initio* pour des interactions eau-graphène. Les interactions entre chaque paire d'atomes de la cage et chacun des atomes de la molécule d'intérêt sont considérées. On notera que les divers groupes de recherche rapportent des transitions entre les modes de translation ($\hbar\omega$) légèrement différents (24, 43, 47, 48).

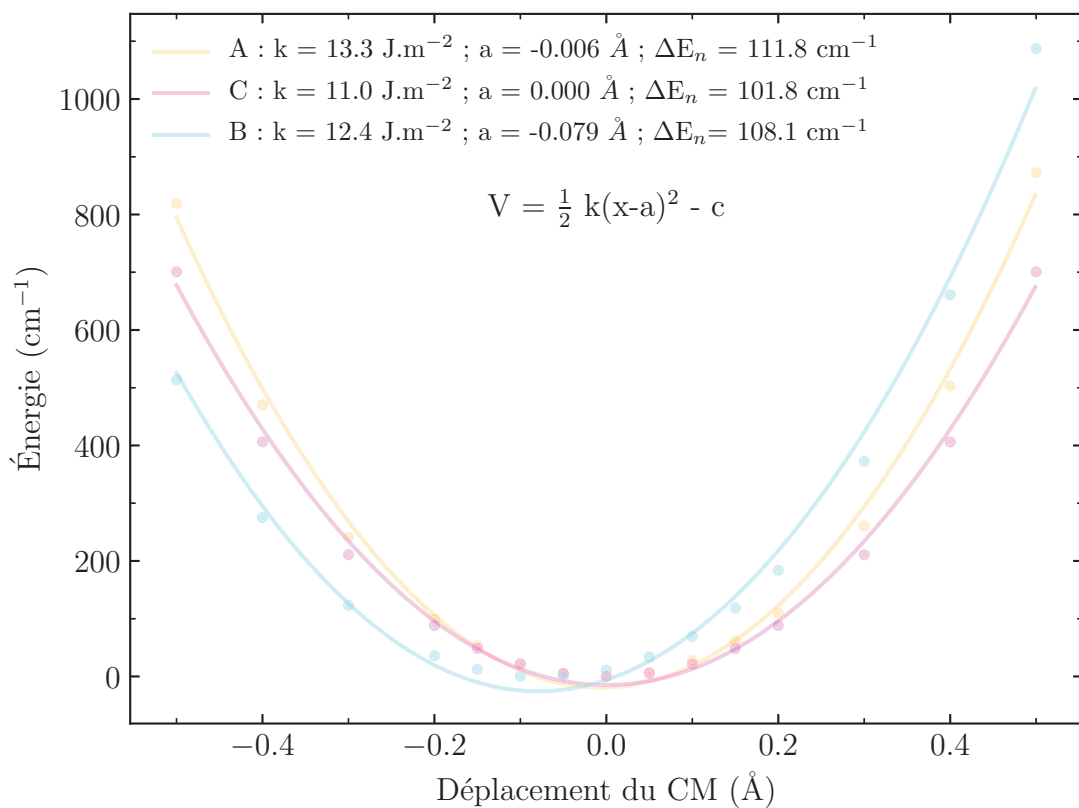
La figure 3a montre le potentiel de Lennard-Jones 12-6 obtenu en déplaçant la molécule d'eau selon chacun des axes A, B, C défini à la figure 1. Les traits pleins sont une régression d'un potentiel harmonique isotrope à 3D (équation 1.5) représentant très bien les points calculés. La figure 3b montre la même énergie potentielle de confinement de la molécule d'eau, mais cette fois ici obtenue selon un calcul *ab initio* *Density-Fitted 2nd Order Møller-Plesset Perturbation Theory* (DF-MP2). Selon les deux méthodes de calculs, le potentiel de confinement semble bel et bien être celui d'un oscillateur harmonique isotrope à 3D justifiant son utilisation pour l'extraction des énergies translationnelles. Suite à l'obtention de la valeur de k obtenue à l'aide de la régression de l'équation 1.5, les énergies des trois premiers modes translationnels ont pu être calculées avec l'équation 1.6. En comparant le potentiel de confinement obtenu par un potentiel LJ 12-6 et DF-MP2, il s'en suit que le déplacement de molécule d'eau est plus restreint dans le premier cas ($k_{LJ} > k_{DF}$). Plus la constante de rappel k est grande, c'est-à-dire que le potentiel ressenti par la molécule confinée par l'environnement est grand, plus hautes en énergie sont les énergies de translation et ainsi plus grande est la différence entre les niveaux (ΔE_n). La validité des deux modèles sera discutée au chapitre 3 à la section 3.4.

Les énergies de l'oscillateur local (modes translationnels) semblent jouer un rôle important dans la conversion des isomères de spin nucléaire. Lorsque la molécule d'eau ne tourne pas autour de son centre de masse, mais autour d'un centre interaction, il y a un couplage entre la translation et la rotation : le couplage RTC (*Rotation Translation Coupling*). Il est possible d'apercevoir le déplacement du centre de rotation de la molécule d'eau à l'intérieur du C_{60} aux figures 3a et 3b. Il s'agit du minimum du puits de potentiel, qui selon l'axe B, n'est pas au centre de la cage (valeur a de la regression). Ce nouveau degré de liberté peut se coupler aux états rotationnels et introduire de nouveaux canaux de conversion des spins nucléaires. Il est alors d'une grande importance de venir quantifier l'énergie de cet état de translation lors du confinement dans le fullerène. Le concept de centre d'interaction et de couplage rotation-translation sera vu en détail à la section 1.4.2.

4. *Density-Functional Theory Symmetry-adapted intermolecular perturbation theory*



(a)



(b)

Figure 3 Énergie potentielle d'une molécule d'eau calculée selon une translation le long de chacun des axes de rotation (a) via le potentiel de Lennard-Jones 12-6 et (b) via le potentiel DF-MP2 gracieusement fournie par Dre Yulia Kalugina. Les trois premiers états translationnels sont également représentés.

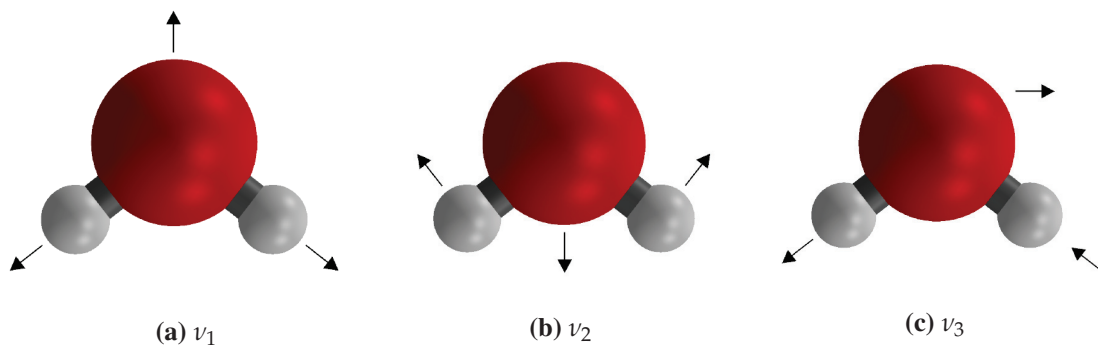


Figure 4 Modes normaux de vibration de la molécule d'eau.

1.1.3 Fonction d'onde vibrationnelle

Tableau 1 Symétries et fréquences de vibration des modes normaux de la molécule d'eau en phase gazeuse. Les énergies ont été tirées de la référence (49).

Mode	Symétrie	Fréquence (cm^{-1})
ν_1	A_1	3657
ν_2	A_1	1595
ν_3	B_2	3756

L'eau, une molécule triatomique ($N=3$) non linéaire, possède trois modes normaux de vibration ($3N-6$) intramoléculaires. L'élongation symétrique (ν_1), le cisaillement (ν_2) et l'élongation asymétrique (ν_3) sont représentés à la figure 4. Il est possible d'apercevoir un changement du moment dipolaire dans chacun de ces modes les rendant tous actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode ν_1 est plus difficile à percevoir vu la faible magnitude du dipôle de transition en comparaison avec celui des deux autres modes. Le tableau 1 assigne la symétrie de chacun de ces modes ainsi que la fréquence de vibration des modes propres de l'eau en phase gazeuse. Comme les transitions rovibrationnelles sont impliquées dans cette étude, il est important de considérer la symétrie de l'état fondamental et chacun des états excités. Nous allons donc traiter la symétrie lors d'une transition $\nu_0 \rightarrow 1$. En multipliant les représentations du tableau 2 comme indiqué au tableau 3, la symétrie de l'état vibrationnel fondamental est A_1 :

$$\Gamma_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{(0)} = (A_1)^0 \otimes (A_1)^0 \otimes (B_2)^0 = A_1 \quad [1.9]$$

Le produit des représentations est sommairement expliqué à la section 1.1.6. Par contre, dans l'état vibrationnellement excité, la symétrie du mode d'étirement asymétrique (ν_3) est différente que

celle des modes d'étirement symétrique (ν_1) et de cisaillement (ν_2) :

$$\Gamma_{\nu_1}^{(1)} = \Gamma_{\nu_2}^{(1)} = (A_1)^1 = A_1 \quad [1.10]$$

$$\Gamma_{\nu_3}^{(1)} = (B_2)^1 = B_2$$

Tableau 2 Table des caractères du groupe de symétrie c_{2v}

c_{2v}	E	$C_{2(b)}$	$\sigma_{(ab)}$	$\sigma_{(bc)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Il est donc attendu que l'assignation de la fonction d'onde rotationnelle de la molécule d'eau soit différente dans l'état excité vibrationnelle ν_3 en considérant la symétrie totale de la molécule d'eau.

Tableau 3 Symétrie résultante suite au produit des représentations du groupe C_{2v} .

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

1.1.4 Fonction d'onde rotationnelle

La rotation d'une molécule d'eau peut s'effectuer selon les trois axes représentés à la figure 1. Il s'agit d'un rotateur asymétrique puisque les moments d'inertie autour de chacun des trois axes sont différents. Une analyse complète des fonctions d'onde ainsi que des énergies associées à la rotation de la molécule d'eau décrite comme un rotateur rigide est disponible dans l'ouvrage (50). Seuls les résultats de l'Hamiltonien rotationnel seront présentés ici.

$$\mathcal{H}_{rot} = A\hat{J}_A^2 + B\hat{J}_B^2 + C\hat{J}_C^2 \quad [1.11]$$

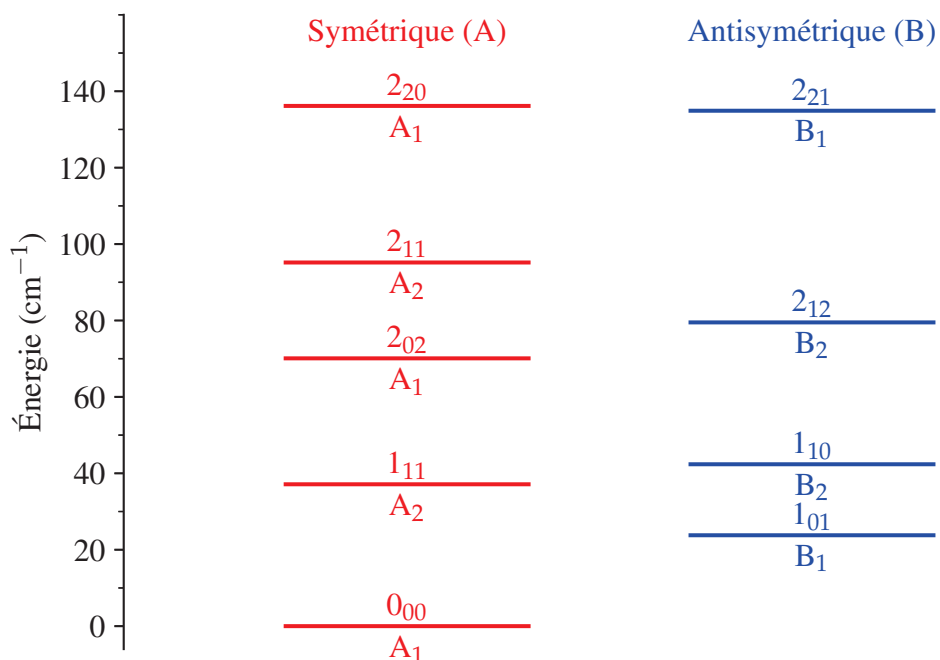


Figure 5 Diagramme des niveaux rotationnels $J = 0, 1, 2$ ainsi que leur attribution $|J_{K_a, K_c}\rangle$ et leur symétrie. Les niveaux sont séparés en deux catégories, soit ceux symétriques (A) par rapport à l'axe C_2 (rouge) et ceux antisymétriques (B) (bleu).

Suite à la construction des fonctions d'onde du rotateur rigide asymétrique à partir de combinaisons linéaires de celles du rotateur symétrique dans la base de Wang, il se trouve que l'énergie des niveaux rotationnels correspond à une combinaison des constantes rotationnelles A, B et C obtenues pour chaque axe de rotation (voir tableau 4). Or, ces constantes sont calculées classiquement à partir des moments d'inertie. Avec la structure bien définie d'un rotateur rigide, les moments d'inertie découlant d'une rotation selon chaque axe sont calculés de la façon suivante :

$$I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \quad [1.12]$$

En phase gazeuse, la molécule d'eau tourne autour de son centre de masse (CM). Les moments

Tableau 4 Neuf premiers états rotationnels de l'eau en phase gazeuse ainsi que l'attribution de l'isomère de spin nucléaire, son énergie et sa valeur propre issue de l'Hamiltonien du rotateur rigide à partir des constantes rotationnelles (équation 1.11). Les énergies en phase gazeuse sont tirées de (49).

État rotationnel	Isomère	Énergie phase gazeuse (cm ⁻¹)	Valeur propre (51)
0 ₀₀	para	0.0	-
1 ₀₁	ortho	23.8	B + C
1 ₁₁	para	37.1	A + C
1 ₁₀	ortho	42.4	A + B
2 ₀₂	para	70.1	$2(A + B + C) - \sqrt{3(C - A)^2 + (2B - C - A)^2}$
2 ₁₂	ortho	79.5	A + B + 4C
2 ₁₁	para	95.2	A + 4B + C
2 ₂₁	ortho	134.9	4A + B + C
2 ₂₀	para	136.2	$2(A + B + C) + \sqrt{3(C - A)^2 + (2B - C - A)^2}$

d'inertie sont alors calculés par rapport aux distances des atomes au CM.

$$\begin{aligned}
 I_A &= d_{cm}^2 m_O + 2m_H \left(d_{OH} \cos \frac{\theta}{2} - d_{cm} \right)^2 \\
 I_B &= 2d_{OH}^2 m_H \sin^2 \frac{\theta}{2} \\
 I_C &= 2d_{OH}^2 m_H + d_{cm}^2 (2m_H + m_O) - 4d_{OH} d_{cm} m_H \cos \frac{\theta}{2}
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

Les constantes rotationnelles sont calculées à partir des moments d'inertie :

$$(A, B, C) = \frac{h}{8\pi^2 c I_{(A,B,C)}}
 \tag{1.14}$$

La notation des niveaux rotationnels à la figure 5 correspond aux nombres quantiques $|J, K_a, K_c\rangle$ avec J le moment angulaire rotationnel et K_a, K_c sa projection dans la limite prolata et oblate respectivement. Les deux derniers ne sont pas des bons nombres quantiques puisque l'eau n'est ni un rotateur prolata ni oblate, mais néanmoins utiles pour annoter les niveaux. Il s'avère que la parité de la fonction d'onde rotationnelle est donnée par ces projections. Lorsque la somme $K_a + K_c$ est pair, par exemple l'état 0₀₀, la fonction d'onde rotationnelle est symétrique (A, rouge) sous permutation tandis qu'une somme impaire mène à une fonction antisymétrique (B, bleu). On notera qu'il est justifié de négliger la distorsion centrifuge pour des valeurs inférieures à J = 5 puisque les erreurs relatives sont inférieures à 2% (9). Cette distorsion est due à l'élongation des

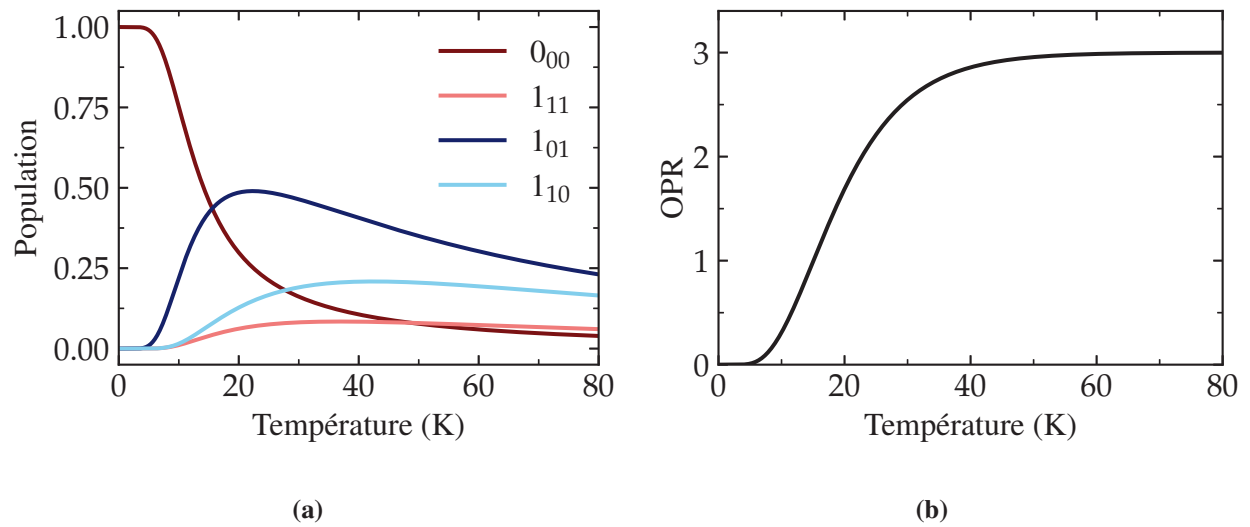


Figure 6 (a) Évolution des populations des quatre premiers niveaux rotationnels **(b)** Évolution du ratio ortho/para en fonction de la température.

liens causée par l'augmentation de la force centrifuge avec l'augmentation de J.

La population dans chaque niveau d'énergie rotationnelle à l'équilibre thermodynamique (n_i) est déterminée par l'équation de Boltzmann :

$$n_J(T) = \frac{g_J g_I e^{\frac{-E_J}{k_b T}}}{Z(T)} \quad [1.15]$$

$$Z(T) = \sum_i g_J g_I e^{-E_J/k_b T}$$

où g_J est la dégénérescence ($2J+1$) et E_J l'énergie du niveau rotationnel J (cm^{-1}), g_I la dégénérescence de spin ($2I+1$), k_b la constante de Boltzmann (cm^{-1}/K), T la température (K) et Z la fonction de partition. Puisque la molécule d'eau existe sous deux formes distinctes, la fonction de partition totale est en fait la somme de celle calculée pour l'isomère ortho (Z_{ortho}) et de celle calculée pour l'isomère para (Z_{para}). L'évolution des populations des quatre premiers niveaux ainsi que le ratio des populations des états ortho/para (OPR) en fonction de la température sont représentés à la figure 6.

À très basses températures, seul le niveau para fondamental 0_{00} est peuplé. L'OPR est donc de 0. En augmentant la température, les états d'énergie supérieurs gagnent en population jusqu'à ce que la population soit distribuée statistiquement entre les deux isomères de spin nucléaire. Puisque la fonction de spin nucléaire ortho est triplement dégénérée tandis que celle para est simplement dégénérée, le rapport ortho/para tend vers 3 à haute température (> 60 K).

1.1.5 Fonction d'onde de spin

Comme mentionné auparavant, la présence des deux atomes d'hydrogène indiscernables mène à la formation d'isomères de spin nucléaire. Il est possible d'écrire plusieurs fonctions d'onde de spin total (I) de la molécule d'eau en combinant les différentes projections des spins nucléaires de chaque atome d'hydrogène. Puisque les protons sont des fermions, la projection du spin sur un axe de référence mène à deux états possibles soit de spin (\uparrow) ou de spin (\downarrow). Les projections possibles des spins nucléaires sont donc respectivement $m_I = 1/2$ et $-1/2$. Par combinaison linéaire de ces états, il est possible d'obtenir quatre états pour une molécule possédant deux spin $\frac{1}{2}$ $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\uparrow\rangle$. Sous permutation, les deux dernières combinaisons violent le principe d'indiscernabilité et ne peuvent donc pas représenter les états de spin nucléaire de l'eau. Par contre, en réécrivant ces fonctions à partir d'une superposition d'états, on obtient les quatre fonctions d'onde de spin suivantes qui respectent le principe d'indiscernabilité :

$$\begin{aligned} |0,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1,-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ |1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1,1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \end{aligned} \tag{1.16}$$

où la notation $|I, m_I\rangle$ a été utilisée pour la fonction d'onde de spin totale. La combinaison des spins fait émerger deux différents états de spin totaux de la molécule d'eau soit $I = 0$ ou 1 . L'état singulet ($I = 0$) est étiqueté para tandis que les états triplets ($I = 1$) sont étiquetés ortho. Ce sont les isomères de spin nucléaire de l'eau. La dégénérescence de chaque isomère représente bien le nombre de projections m_I donné par la règle $g_I = 2I+1$.

Afin de déterminer la symétrie de chacune des fonctions d'onde, il suffit d'effectuer chaque opération de symétrie du groupe C_{2v} pour obtenir les caractères associés à la représentation (voir tableau 2). Suite à cette exercice, les trois états ortho s'avèrent totalement symétriques et donc de symétrie A_1 tandis que l'état para correspond à une fonction d'onde antisymétrique de symétrie B_2 .

Tableau 5 Résumé de la parité des fonctions d'onde

Isomère	Spin	Électronique	Translationnelle	Vibrationnelle	Rotationnelle
Para	Impair	pair	pair	ν_1, ν_2, ν_3 pair ν_3 impair	$K_a + K_c$ pair $K_a + K_c$ impair
Ortho	Pair	pair	pair	ν_1, ν_2, ν_3 pair ν_3 impair	$K_a + K_c$ impair $K_a + K_c$ pair

1.1.6 Fonction d'onde totale

Après une revue des symétries associées à chacun des degrés de liberté de la molécule d'eau, on doit maintenant considérer les combinaisons possibles qui respectent son caractère fermionique. Rappelons que la fonction d'onde totale doit être antisymétrique sous permutation de fermions indiscernables. La symétrie de cette dernière est obtenue en multipliant les représentations irréductibles associées à la symétrie de chacun de ses constituants :

$$\begin{aligned}\Gamma_{H_2O} &= \Gamma_{elec} \otimes \Gamma_{trans} \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{spin} \\ \Gamma_{H_2O} &= \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{spin}\end{aligned}\tag{1.17}$$

où la deuxième égalité exploite le fait que les fonctions d'onde électronique et translationnelle sont totalement symétriques (A_1). Le tableau 3 indique la symétrie résultante lors d'une multiplication des termes de symétrie. Il est obtenu en multipliant les caractères de chaque représentation du groupe c_{2v} ou en effectuant de manière consécutive les opérations de symétrie. En règle générale, le produit de deux fonctions de même symétrie mène à une fonction symétrique tandis qu'un produit impliquant un caractère symétrique et antisymétrique mène à une fonction antisymétrique.

Débutons par le cas où la vibration est dans son état fondamental $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0$ ou excité ν_1, ν_2 : la fonction d'onde vibrationnelle est de symétrie A_1 . Le produit des fonctions d'onde de spin et des fonctions d'onde rotationnelles doit alors être antisymétrique. L'état de spin para (antisymétrique) est donc associé aux états rotationnels symétriques ($K_a + K_c$ pair) tandis que les états de spin ortho (symétriques) sont associés aux états rotationnels antisymétriques ($K_a + K_c$ impair). Les fonctions d'onde doivent être de parités opposées afin de respecter la symétrie totale de la molécule d'eau

antisymétrique ($\Gamma_{H_2O}(B)$).

$$\begin{aligned}\Gamma_{H_2O}(B) &= \Gamma_{vib}(A) \otimes \Gamma_{rot}(A) \otimes \Gamma_{spin}(B) \text{ (para)} \\ \Gamma_{H_2O}(B) &= \Gamma_{vib}(A) \otimes \Gamma_{rot}(B) \otimes \Gamma_{spin}(A) \text{ (ortho)}\end{aligned}\tag{1.18}$$

Dans le cas de l'état excité vibrationnel du mode d'élongation asymétrique (ν_3), la symétrie de la fonction d'onde vibrationnelle est changée (B_2). La combinaison des propriétés de symétrie des états rotationnels et de spin devient inversée :

$$\begin{aligned}\Gamma_{H_2O}(B) &= \Gamma_{vib}(B) \otimes \Gamma_{rot}(B) \otimes \Gamma_{spin}(B) \text{ (para)} \\ \Gamma_{H_2O}(B) &= \Gamma_{vib}(B) \otimes \Gamma_{rot}(A) \otimes \Gamma_{spin}(A) \text{ (ortho)}\end{aligned}\tag{1.19}$$

Ainsi, les états para et ortho sont associés respectivement aux états rotationnels antisymétriques et symétriques. En sondant les états rovibrationnels par spectroscopie infrarouge, il est possible de suivre les populations de chacun des isomères de spin nucléaire de l'eau.

1.2 Spectroscopie de H₂O dans le C₆₀

Dans la section précédente, il a été vu comment les deux différents isomères de spin nucléaire de l'eau étaient observables sélectivement par le biais de combinaisons entre leurs états rotationnels et vibrationnels en raison des règles de symétrie. Il est possible d'aller sonder directement les transitions entre les divers états rotationnels par spectroscopie dans l'infrarouge lointain (10-600 cm⁻¹, FIR : *Far Infrared*) ou par diffusion inélastique des neutrons (DIN) tandis que les transitions rovibrationnelles sont observées par la spectroscopie de choix dans cette étude, soit l'infrarouge moyen (1000-4000 cm⁻¹). Les prochaines sections serviront à mettre en évidence ces méthodes spectroscopiques.

1.2.1 Diffusion inélastique des neutrons

La diffusion inélastique des neutrons consiste à effectuer des transitions rotationnelles à l'aide d'un faisceau de neutrons monochromatiques. Il s'agit de mesurer l'énergie acquise ou perdue par des

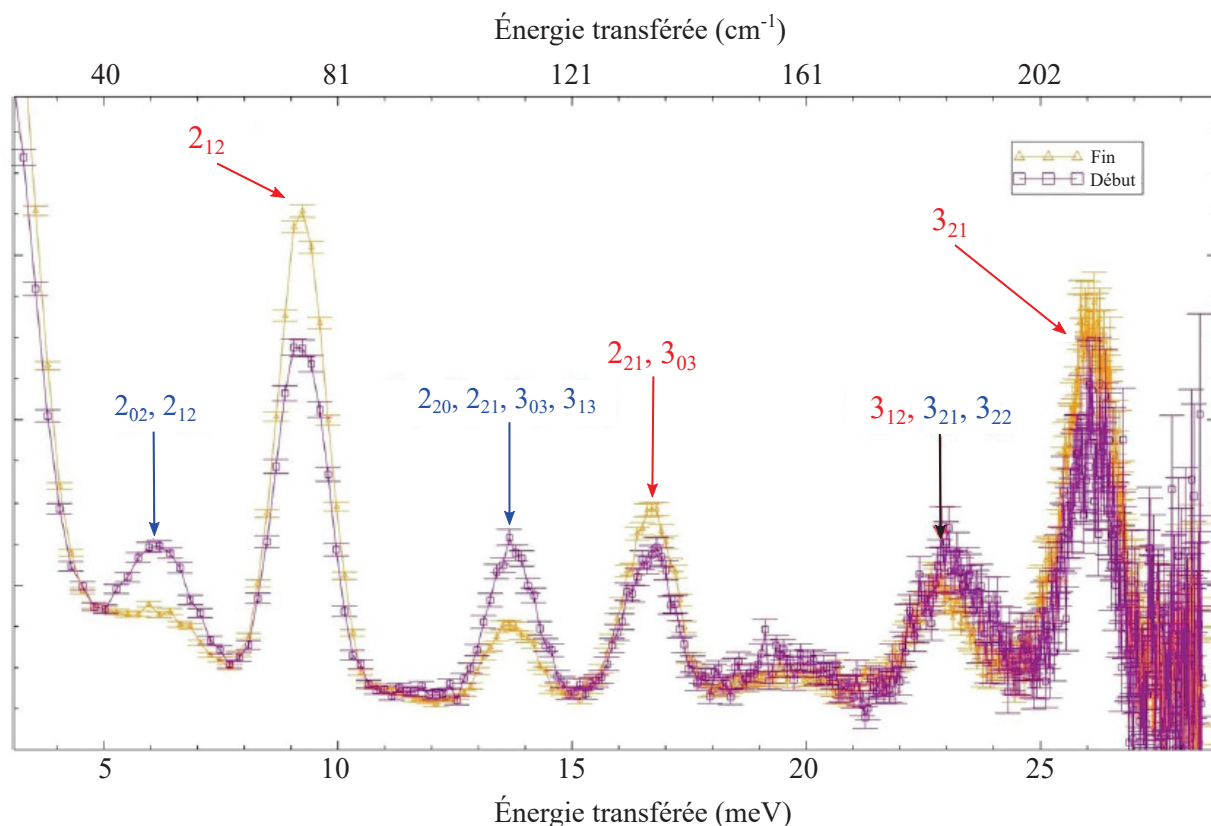


Figure 7 Figure tirée et adaptée de (20). Spectre de diffusion inélastique des neutrons de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à 90% de taux de remplissage. Le spectre en mauve représente les 90 premières minutes et celui en jaune les 90 dernières durant la conversion suite à une trempe de $T \geq 50$ K à 1.6 K. Les étiquettes en rouge représentent les transitions ayant comme état de départ l'état para 0_0 et en bleu l'état ortho 1_{01} .

neutrons incidents suite à l'interaction avec la molécule d'intérêt. Contrairement à ce qui sera vu pour la spectroscopie infrarouge, il n'existe aucune règle de sélection contraignant les transitions permises. Afin de faciliter la discussion, une figure de la thèse doctorale du Dr Kelvin Goh est reproduite à la figure 7. Elle montre les différentes transitions sondées ainsi que les spectres de début et fin de conversion suite à une trempe de température de $T \geq 50$ K à 1.6 K pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$.

Contrairement à la spectroscopie optique, il est possible de mesurer des transitions vers les états rotationnellement excités avec $\Delta J > 1$ (p. ex. $1_{01} \rightarrow 3_{21}$) et même celle entre différents isomères de spin nucléaire $\Delta I = \pm 1$ (p. ex. $1_{01} \text{ ortho} \rightarrow 2_{20} \text{ para}$). Goh *et al.* mentionnent que les transitions para \leftrightarrow para sont très faibles en intensité (20). Les spectres sont alors dominés par les transitions para \leftrightarrow ortho et ortho \leftrightarrow ortho. Plus d'informations peuvent être obtenues dans la thèse doctorale (11) et la publication scientifique reliée (20).

Tableau 6 Transition $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ DIN : Diffusion Inélastique des Neutrons. Les énergies sont données en cm^{-1} . * Seule la levée de dégénérescence du niveau 1_{01} est considérée.

États rotationnels ($J_{K_a K_c}$)	Gaz (49)	Théorique* (25)	DIN (20)
1_{01}	23.79	21.02-25.24	$20.2\text{-}24.4 \pm 0.4$ $18.6\text{-}23.4 \pm 0.8$ (19)
1_{11}	37.14	36.61	37.1 ± 1.2
1_{10}	42.37	41.94	-
2_{02}	70.09	69.89	69.15 ± 0.8
2_{12}	79.5	78.72	74.2 ± 0.4
2_{11}	95.18	94.71	-
2_{21}	134.9	132.67	133.9 ± 0.8
2_{20}	136.16	133.95	133.8 ± 1.2
LO	-	172.67	-

Comme il est possible d'observer sur la figure 7, plusieurs transitions peuvent être attribuées à différentes paires de niveaux rotationnels. Par exemple, la raie vers 105 cm^{-1} (13.7 meV) peut correspondre à la transition du niveau 1_{01} vers soit le niveau 2_{20} , 2_{21} , 3_{03} ou 3_{13} . L'absence de règle de sélection complique l'assignation des spectres due aux chevauchements de toutes les transitions possibles. De plus, comme les transitions para \leftrightarrow para sont absentes, toutes les raies impliquant un état final ortho sont dédoublées. Par dédoublé, il est entendu que pour une transition $0_{00} \rightarrow 2_{12}$ observée à $\approx 9.2 \text{ meV}$ (74 cm^{-1}), il existe une transition à environ 23 cm^{-1} ($E_{1_{01}} - E_{0_{00}}$) inférieur correspondant à $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ observée à 6.5 meV (52 cm^{-1}) dans la figure 7.

Les énergies des états rotationnels extraites des spectres DIN sont disponibles au tableau 6. Les énergies mesurées sont très similaires à celles obtenues en phase gazeuse en considérant la précision expérimentale à l'exception des niveaux 2_{12} et 2_{20} . Il est important de noter que ces dernières transitions possèdent des largeurs d'environ 20 cm^{-1} rendant l'exactitude de la mesure de l'énergie incertaine. La similitude des excitations rotationnelles indique que la molécule d'eau est libre de rotation dans $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ et qu'elle possède la même structure géométrique qu'en phase gazeuse.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons initialement réalisées par Beduz et al. sont les premières mesures de la levée de dégénérescence du niveau rotationnel ortho fondamental 1_{01} de $4.8 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$ (19). Il sera vu au courant de ce mémoire que le bris de symétrie de l'environnement de confinement est responsable de la levée de dégénérescence du niveau rotationnel 1_{01} d'environ 4 cm^{-1} soit via une interaction dipolaire entre deux molécules d'eau adjacentes (52), ou via une interaction quadrupolaire électrique entre la molécule d'eau et les douze plus proches cages vides (ne contenant pas de molécule d'eau) de fullerène (53).

Suite au développement du modèle proposé par Felker et Bačić qui sera vu à la section 1.4.1,

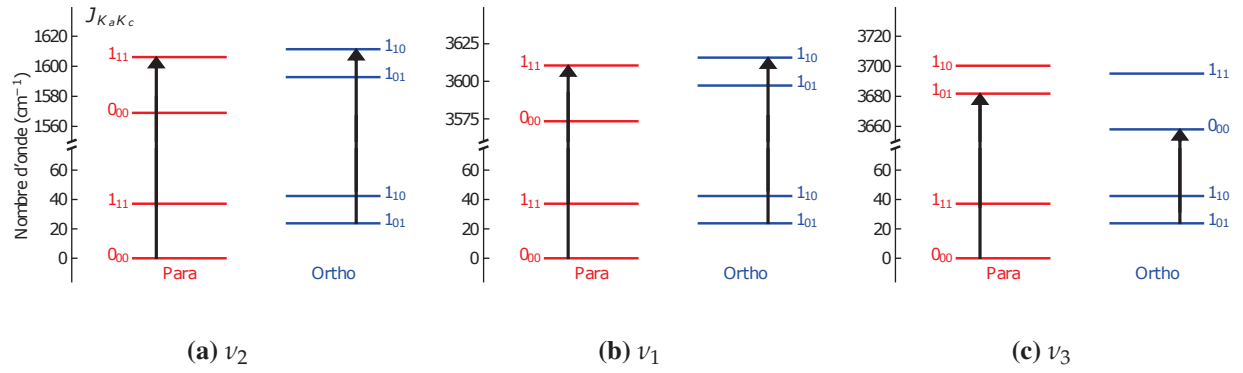


Figure 8 Exemple de transitions permises depuis l'état fondamental para et l'état fondamental ortho dans les différents modes de vibration excités.

ces derniers ont assigné la transition à 22.8 meV (183.9 cm^{-1}) à la transition $0_{00} \rightarrow n = 1 + 1_{01}$ permettant de situer le quanta d'excitation translationnel à 162 cm^{-1} (24). Comme il a été vu à lors de l'analyse de la fonction d'onde translationnelle (section 1.1.2), l'énergie du mode LO permet d'obtenir de l'information importante sur le potentiel du milieu de confinement. Cette assignation sera critiquée à la section 3.4 au chapitre 3, notamment basé sur le fait que l'évolution du signal pendant la conversion est inconsistante avec cette attribution.

1.2.2 Infrarouge moyen

La spectroscopie de choix dans cette étude est l'infrarouge moyen ($1000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) pour laquelle des transitions rovibrationnelles sont observées. Cela signifie que chaque transition rotationnelle est accompagnée d'une transition vibrationnelle dans un des trois modes comme illustré à la figure 8. On notera que chacun des modes de vibrations induit un changement du moment dipolaire électrique, et est donc actif en infrarouge.

Afin qu'une transition entre un état initial (ψ^i) et un état final (ψ^f) soit permise, la probabilité d'absorption/émission d'un photon doit être non nulle :

$$|\langle \psi^f | \mu | \psi^i \rangle|^2 \neq 0 \quad [1.20]$$

où μ est le dipôle de transition. La symétrie de l'opérateur étant A_2 (54-56), pour qu'une transition

soit permise, il faut alors que le produit de la symétrie de l'état initial et final soit de symétrie A_2 :

$$A_2 \otimes A_2 = A_1 \neq 0 \quad [1.21]$$

À partir de la table des caractères du groupe c_{2v} (tableau 3), seules les transitions entre les symétries $A_1 \leftrightarrow A_2$ et $B_1 \leftrightarrow B_2$ respectent cette condition. Il est donc clair que la spectroscopie infrarouge ne peut pas convertir les isomères de spin nucléaire puisque les fonctions d'onde de spin ortho sont de symétrie A_1 tandis que celle para sont de symétrie B_2 ($A_1 \not\leftrightarrow B_2$). De plus, quelques règles de sélection supplémentaires doivent être respectées. Afin qu'il y ait conservation du moment angulaire, sachant que le moment angulaire du photon est de 1, il se doit que :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ si } J \neq 0, \text{ et } \Delta J = +1 \text{ si } J = 0 \quad [1.22]$$

Finalement, comme il doit y avoir un changement de parité ($\Gamma_\mu = A_2$) lors d'une transition dipolaire électrique, les transitions entre K_a et K_c sont régies par :

$$\Delta K_a = \text{impair pour } \nu_1, \nu_2 \text{ et } \Delta K_c = \text{impair pour } \nu_3 \quad [1.23]$$

Ces règles de transition seront utiles au chapitre 3 lors de l'attribution des transitions rovibrationnelles. Dans ce chapitre il sera question de comparer les fréquences et les intensités de l'eau en phase gazeuse avec celles obtenues pour l'endofullerène. Les fréquences des transitions rovibrationnelles sont tabulées pour chaque mode de vibration dans la banque de données HITRAN⁵ (57). Pour ce qui est de l'intensité d'une transition d'un état initial i vers un état final f ($S_{i \rightarrow f}$), cette dernière est proportionnelle à la population de l'état initial (n_i) et de la force de raie ($F_{i \rightarrow f}$) :

$$S_{i \rightarrow f} = n_i F_{i \rightarrow f} \quad [1.24]$$

Cette équation est valide seulement en considérant que l'état final n'est pas peuplé, ce qui est le cas puisque les états vibrationnels ne sont pas excités à température ambiante. L'intensité des transitions en fonction de la température évolue donc de la même façon que la population du niveau initial à l'équilibre selon la relation de Boltzmann (voir figure 6 (a)). De plus, la force de raie, qui

5. *High-Resolution transmission molecular absorption database*

est proportionnelle au dipôle de transition, peut être calculée selon l'équation suivante :

$$E_{i \rightarrow f} = \frac{g_f}{g_i} \frac{A_{i \rightarrow f}}{\sigma_{i \rightarrow f}^2} \frac{NL\eta}{8\pi c} \quad [1.25]$$

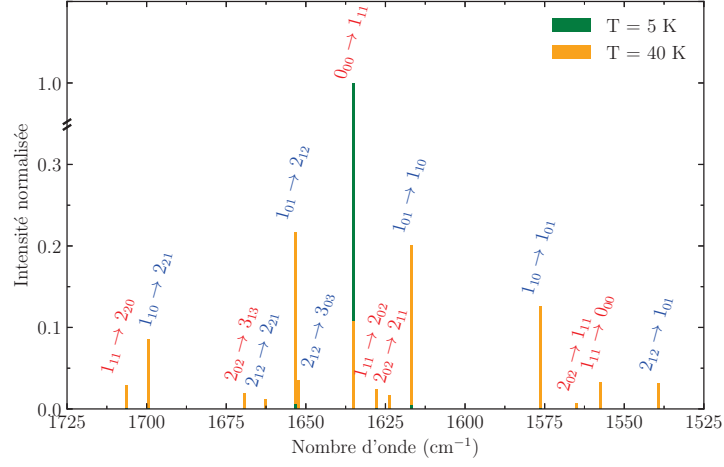
où g_i et g_f sont les dégénérescences de l'état initial et final respectivement, $A_{i \rightarrow f}$ le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (s^{-1}), σ l'écart d'énergie de la transition observée (cm^{-1}), N la densité de molécule (cm^{-3}), L la longueur d'absorption (cm), η une correction due au champ cristallin local et c la vitesse de la lumière dans le vide (cm/s). Il n'y a aucune dépendance de la force de raie avec la température.

La figure 9 montre les transitions rovibrationnelles attendues pour chacun des modes de vibration en considérant les transitions possibles avec $J < 3$. Il est facile d'apercevoir qu'à très basse température, soit 5 K où l'OPR $\simeq 0.01$, seulement les transitions impliquant les niveaux rotationnels fondamentaux, 0_{00} , pour l'isomère para, ou 1_{01} (très faible), pour l'isomère ortho, sont perceptibles. Par contre, lorsque la température est augmentée à 40 K, les états rotationnels d'énergie supérieures deviennent suffisamment peuplés pour que l'intensité des transitions émergents de ces niveaux soit non négligeable. Plusieurs raies sont également très près en énergies ce qui compliquera l'attribution et le suivi de l'évolution du signal en fonction de la température dans les expériences de spectroscopie au chapitre 3.

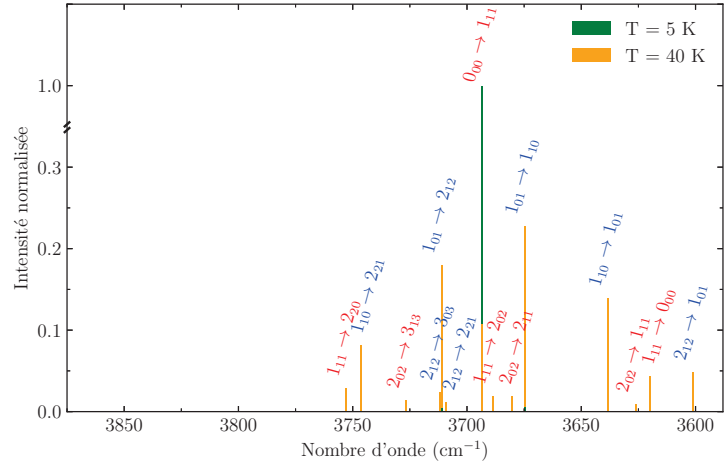
1.3 Structure du C_{60}

Le C_{60} est le plus étudié de sa classe, les fullerènes. Ce sont des cages composées uniquement d'atomes de carbone reliés par des liens simples et doubles, ils sont des allotropes du carbone. Ce travail traitera uniquement du C_{60} , une cage sphérique hautement symétrique (icosaèdre tronqué) procurant ainsi un environnement de confinement isotrope. L'indice C_x indique le nombre de carbones formant la cage (exemple C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{84} , C_{100}).

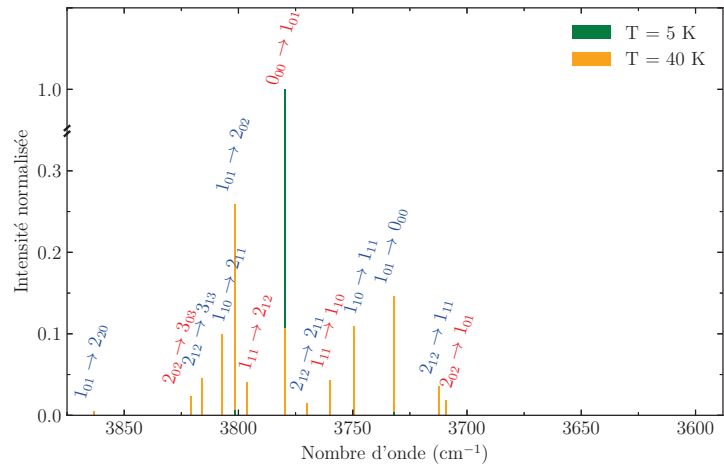
La cage est formée d'un agencement de 12 pentagones et 20 hexagones comme présentée à la figure 11. La longueur des liens est de 1.455 Å pour liens simples (pentagone-hexagone) et de 1.391 Å pour les liens doubles (hexagone-hexagone) (58) formant ainsi une cavité d'environ 7 Å de diamètre pour l'encapsulation de petites molécules (59, 60). D'un point de vue de symétrie, il existe trois axes de rotation représentés à la figure 11 soit un axe C_5 passant par deux pentagones opposés, soit un axe C_3 passant cette fois ici par le centre de deux hexagones et un axe C_2 au travers d'un lien hexagone-hexagone. Compte tenu de la haute symétrie de ce fullerène, il y a 6 axes C_5



(a) ν_2



(b) ν_1



(c) ν_3

Figure 9 Simulation des transitions infrarouges attendues pour l'eau en phase gazeuse à deux différentes températures d'équilibre. Les énergies des transitions ainsi que les coefficients d'Einstein A sont tirés de (57). Les spectres sont normalisés par rapport à la transition la plus intense.

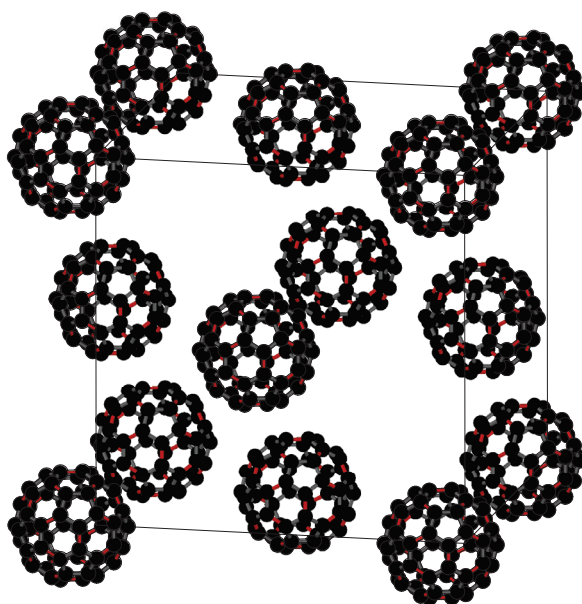


Figure 10 Structure cristalline cubique à faces centrées des fullerènes à température ambiante et pression normale.

(12 pentagone/2), 10 axes C_3 (20 hexagones/2) et 15 axes C_2 (30 liens hexagone-hexagone/2). En combinant les axes de rotation avec les plans de symétrie, un total de 120 opérations de symétrie est possible (voir groupe de symétrie icosaèdre I_h).

Le fullerène C_{60} possède un total de 174 modes de vibration interne ($3N-6$) :

$$2A_g + A_u + 3T_{1g} + 4T_{1u} + 4T_{2g} + 5T_{2u} + 6G_g + 6G_u + 8H_g + 7H_u$$

Parmi tous ses modes, seulement quatre sont actifs en infrarouge (T_{1u}). Outre les modes intramoléculaires, des modes intermoléculaires surgissent lorsque le fullerène est considéré dans son réseau cristallin. Ce sont les modes de phonons. La densité d'états vibrationnels des phonons d'un solide de C_{60} est disponible dans les ouvrages (61-63).

D'un point de vue macroscopique, le fullerène se présente sous forme d'un solide noir. À température ambiante et pression normale, les cristaux forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}$. À des températures supérieures à 260 K, chaque cage tourne librement autour des points de réseau selon un paramètre de maille de 14.17 Å. Il est à noter que la structure cristalline est peu influencée par la présence de molécule à l'intérieur de la cage. Par exemple, des mesures cristallographiques montrent une dilatation de 0.2 Å du paramètre de maille

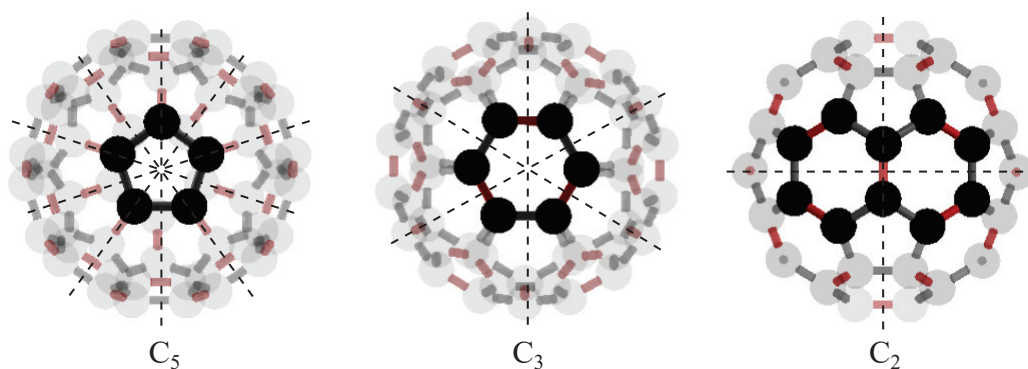


Figure 11 Axes de symétrie de rotation du C_{60} . Les axes sont dans le plan perpendiculaire aux tracés.

lorsqu'une molécule d'eau se retrouve à l'intérieur (59). Le réseau cristallin subit une contraction soudaine de son réseau lorsque la température est refroidie sous $T = 260$ K, comportement représentatif d'une transition de phase du premier ordre vers une structure cubique simple (cs) (groupe d'espace $Pa\bar{3}$) (58, 59, 64). Aux températures inférieures à 260 K, les cages s'orientent selon deux configurations : l'orientation H (hexagone) et P (pentagone) représentées à la figure 12. Elles ne sont alors plus libres de rotation. Lorsqu'un pentagone d'une cage fait face à un lien double d'une autre cage, l'orientation est dite P. Cette configuration est la plus stable en considérant le potentiel d'interaction inter-cage (58). Lorsqu'un hexagone est orienté en direction d'un lien riche en électrons d'une cage adjacente, l'orientation est dite H.

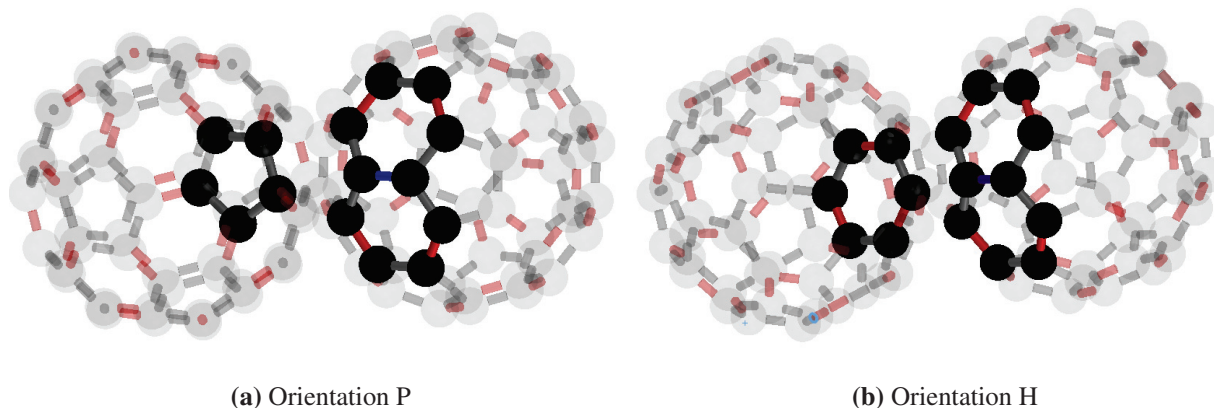


Figure 12 Orientation des cages possibles lorsque $T < 260$ K.

Des études en température par diffraction des neutrons à haute résolution permettent d'observer un changement des fractions d'orientation P et H jusqu'à 90 K (voir figure 13) (64). À $T < 90$ K, une deuxième transition de phase, cette fois ici continue, fige l'orientation des cages dans le réseau à une proportion 5 : 1 (P : H). Le changement d'orientation devient alors impossible malgré le fait qu'un certain désordre persiste. On notera que le paramètre de maille diminue avec la température,

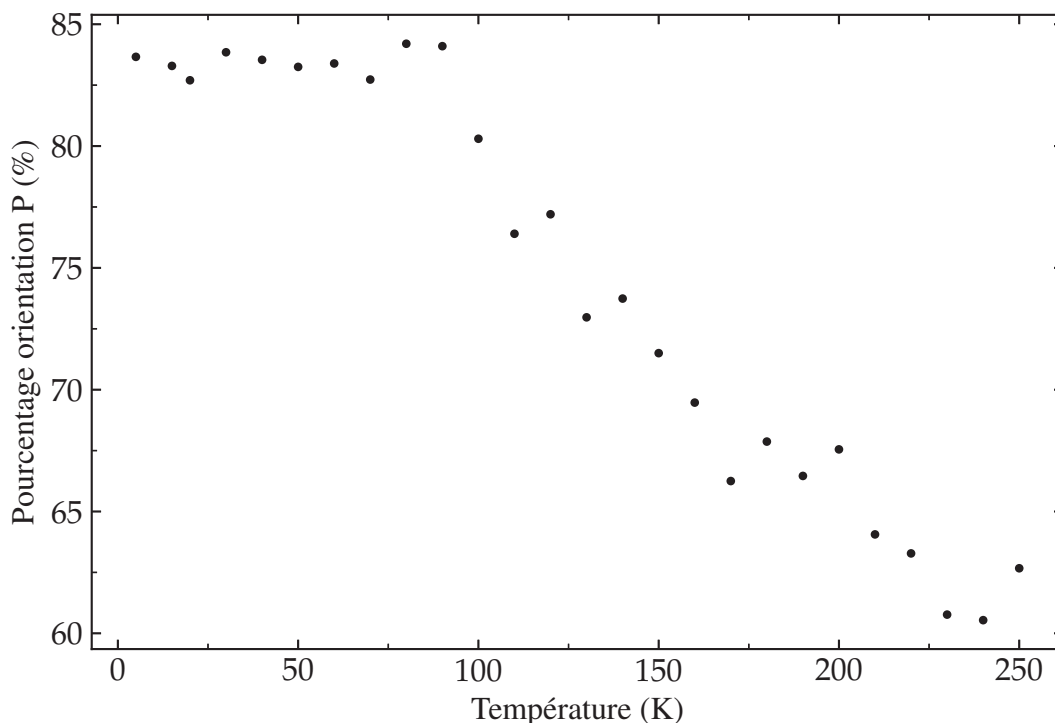


Figure 13 Dépendance de la fraction de la configuration P en fonction de la température. Les données sont tirées de David *et al.* (64).

mais que ce changement est petit contrairement à la taille du réseau cristallin, soit ≈ 0.13 Å de contraction entre 300 K et 5 K (64).

1.4 Confinement (modèles)

Au vu des perturbations des états rotationnels, de l'énergie du premier mode de translation obtenues via les mesures de diffusion inélastique des neutrons et les différentes configurations cristallines possibles, il est utile d'avoir recours à des modèles théoriques pour aider dans l'attribution des transitions spectroscopiques. Les modèles permettent, par exemple, de mettre en évidence la présence d'interactions intermoléculaires et même de quantifier l'influence du milieu de confinement sur les dynamiques de ro-translation. Suite à l'extraction de certains paramètres, par exemple la courbure du potentiel k et la distance entre le centre de masse et le centre d'interaction de la molécule (d_{ci}), il est possible d'expliquer en partie pourquoi les cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire diffèrent selon l'environnement de confinement, la courbure et l'excentricité du

potentiel (figure 3).

Les deux prochaines sous-sections serviront à donner des détails sur deux modèles portant sur la perturbation des états rotranslationnels de la molécule d'eau sous confinement ainsi les différences entre ces modèles et les énergies obtenues.

1.4.1 Modèle quantique 6D

Le modèle proposé par Felker et Bačić décrit les énergies des états rotranslationnels à l'aide d'un calcul quantique à six dimensions (6D) décrivant la position du centre de masse par rapport au centre de la cavité, (R, β, α) , et l'orientation de la molécule d'eau, (ϕ, θ, χ) (24) :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2M} + \frac{\hat{J}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{2I_z} + V_{H_2O-C_{60}}(R, \beta, \alpha, \phi, \theta, \chi) \quad [1.26]$$

avec le premier terme représentant l'énergie cinétique translationnelle $(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2M})$, les trois suivants l'énergie cinétique rotationnelle $(\frac{\hat{J}^2}{2I})$ et le dernier, le potentiel d'interaction défini à l'équation 1.8. Dans le cas de $H_2O@C_{60}$, r_{ik} correspond à la distance interatomique de l'atome i de la molécule d'eau et l'atome k de la molécule de C_{60} (43). Idéalement, le potentiel de confinement devrait être obtenu via un potentiel intermoléculaire *ab initio* pour $H_2O@C_{60}$. Cependant, à ce jour, un tel potentiel est seulement disponible pour l'endofullerène $HF@C_{60}$ (46).

La méthode de calcul consiste à obtenir les fonctions d'onde rotranslationnelles et d'extraire les énergies propres suite à la diagonalisation de l'Hamiltonien (équation 1.26). Les paramètres modifiables sont les structures géométriques des molécules (eau et fullerène), influençant les constantes rotationnelles et le potentiel d'interaction, ainsi que les paramètres d'entrée lors du calcul du potentiel de Lennard-Jones (σ et ϵ).

À ce modèle, plusieurs différents Hamiltoniens de perturbation ont été ajoutés afin d'expliquer la levée de dégénérescence du niveau ortho fondamental 1_{01} . La différence d'énergie qui en , soit à 4.2 cm^{-1} , a été mesurée par diffusion inélastique des neutrons (20) (tableau 6). La première perturbation investiguée pour expliquer cette levée de dégénérescence est l'interaction dipôle-dipôle électrique de deux (52) ou plusieurs molécules d'eau dans des cages adjacentes (65) et qui, dans l'approximation du champs lointain, peut-être calculée selon le terme suivant :

$$V_{dd} = \frac{\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\vec{\mu}_A \cdot \hat{R})(\vec{\mu}_B \cdot \hat{R})}{R^3} \quad [1.27]$$

avec $\vec{\mu}$ le vecteur du dipôle de la molécule i , R la distance entre les centres de masse des molécules A et B et \hat{R} le vecteur unitaire correspondant. La levée de dégénérescence du niveau ortho fondamental a été évaluée à environ 1 cm^{-1} en considérant le moment dipolaire de l'eau en phase gazeuse, soit 1.8546 ± 0.0006 Debye (66), alors qu'il a été mesuré à 0.51 ± 0.05 Debye lorsque confinée dans le fullerène C_{60} (33). Il est important de noter que la magnitude du couplage dipolaire électrique, et donc la levée de dégénérescence qui en découle soit dépendante des isomères de spin nucléaire en jeu. Le couplage dipolaire électrique est différent pour le couple $|0_{00}, 1_{01}\rangle$ que pour celui $|0_{00}, 1_{11}\rangle$ (cette notation indique les valeurs de $J_{K_A K_C}$ des états formant le couple). De plus, certaines paires d'états rotationnels peuvent être soumises à un alignement des dipôles selon un axe préférentiel (ferroélectricité et antiferroélectricité). En considérant cette fois ici un assemblage linéaire de plus de deux molécules d'endofullerène, il s'avère que le déplacement d'énergie suite à un couplage entre les états para fondamentaux 0_{00} dépend linéairement du nombre de molécule dans l'assemblage ($\delta_{0_{00}}^{(n)} \approx -(n-1) \times 3 \text{ cm}^{-1}$, validé jusqu'à $n=6$) (65). De plus, lorsqu'une molécule ortho dans le niveau 1_{01} est introduit dans l'assemblage linéaire, sa levée de dégénérescence ne dépend pas du nombre de voisins para. Cela implique que ce niveau est également perturbé, c'est-à-dire se déplace de la même façon que le niveau para fondamental. Pour ce qui est du niveau 1_{11} , ce dernier est fortement perturbé par les interactions dipolaires.

Par la suite, les mêmes auteurs ont évalué la perturbation d'un potentiel d'interaction quadrupolaire électrique entre la molécule d'eau piégée et les douze cages vides les plus proches de C_{60} (53, 67) :

$$V_{quad} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m I_{-m}^{(l)} Q_m^{(l)} \quad [1.28]$$

avec $I_{-m}^{(l)}$ la densité de charge des douze cages voisines et $Q_m^{(l)}$ celle de l'eau. Avec ce terme d'interaction quadrupolaire, ils ont réussi à reproduire la levée de dégénérescence pour le niveau $J=1$ du HF et le niveau ortho fondamental de l'eau encapsulée dans le fullerène. Il est à noter que la levée de dégénérescence a seulement été calculée pour les cages orientées P (voir section 1.3). Cependant, la différence d'énergie est attendue d'être un facteur 30 fois plus petit pour l'orientation H. Les énergies rotranslationnelles obtenues en considérant cette orientation sont identiques à celles obtenues en absence de cette perturbation. On s'attend donc à retrouver, pour le niveau ortho fondamental 1_{01} , trois valeurs d'énergie possibles : deux correspondant à une levée de dégénérescence en m_j (orientation P) illustré à la figure 14 (V_{quad}) et une correspondant à l'état non perturbé (orientation H obtenu avec l'hamiltonien $H^{(0)}$).

La figure 14 récapitule les énergies rotationnelles calculées à partir des différents modèles de calcul quantique. Les énergies calculées pour l'eau confinée sont très similaires à celles obtenues pour

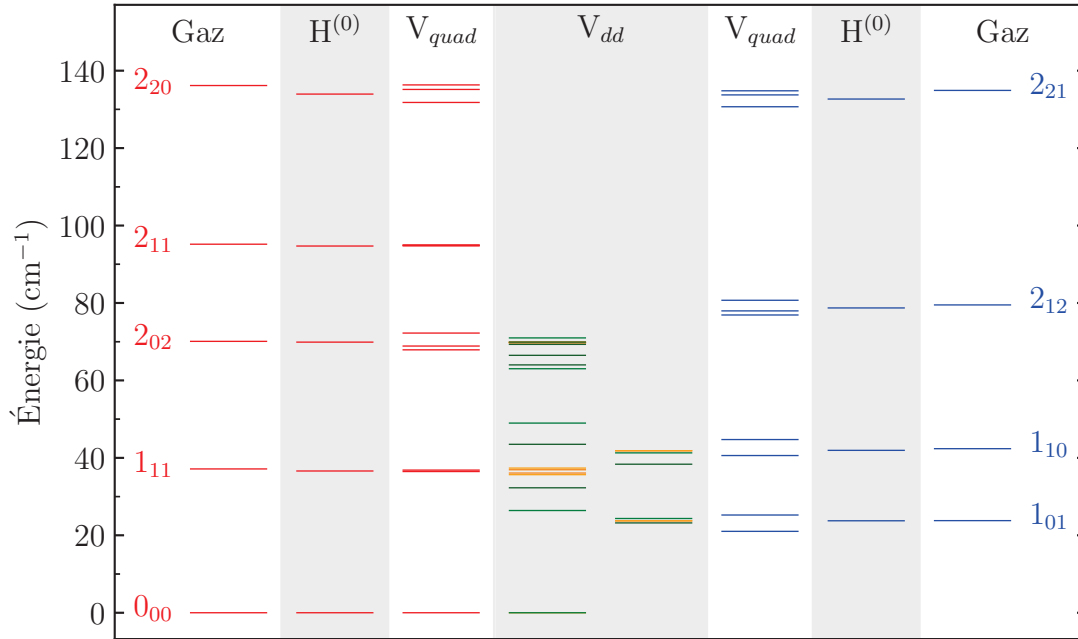


Figure 14 Comparaison des niveaux d'énergie rotationnels de l'eau en phase gazeuse (49) avec les prédictions théoriques de Felker et Bačić. Les niveaux $H^{(0)}$ sont calculés à partir de l'Hamiltonien d'ordre 0 (équation 1.26), soit en absence de perturbation (25), V_{quad} en considérant la perturbation d'interaction quadrupolaire électrique pour l'orientation P (équation 1.28) (53) et V_{dd} celle de l'interaction dipolaire électrique intermoléculaire (équation 1.27) (52). Pour les énergies du dernier, celles en vert ont été calculées avec $\mu = 1.85$ Debye et celles en orange avec $\mu = 0.51$ Debye.

l'eau en phase gazeuse. L'ajout d'interactions supplémentaires permet de lever la dégénérescence des niveaux rotationnels. Les énergies exactes obtenues à partir de l'Hamiltonien d'ordre zéro, sauf pour l'état 1_{01} où l'interaction avec les douze plus proches voisins est considérée, comparées à celles mesurées expérimentalement ou en phase gazeuse sont disponibles au tableau 6. Il existe une très petite différence entre ces énergies ($\Delta E < 2 \text{ cm}^{-1}$) supportant l'interprétation d'une rotation libre de la molécule d'eau à l'intérieur de la cage.

Avec cette méthode de calcul, les auteurs proposent l'assignation de la transition $0_{00} \rightarrow n = 1 + 1_{01}$ à 183.9 cm^{-1} (22.8 meV) sur les spectres de diffusion inélastique des neutrons (24). Goh *et al.* n'avait pas été en mesure d'assigner cette transition (20). En soustrayant l'énergie rotationnelle 1_{01} , l'énergie du premier mode translationnel est située à 162 cm^{-1} du niveau fondamental. L'énergie rapportée dans le tableau 6 (173 cm^{-1}) a été calculée en utilisant une géométrie légèrement

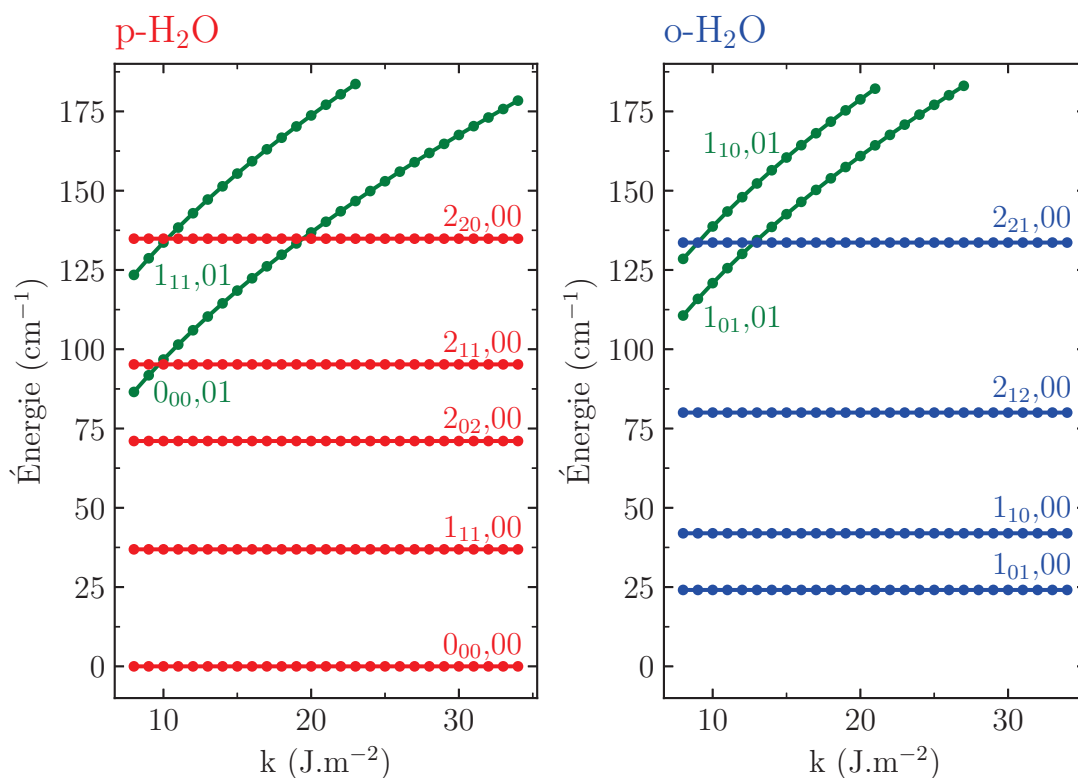


Figure 15 Perturbation des états rotationnels ($J < 3$) à $d_{ci} = 0$ Å (la distance entre le centre de masse et le centre d'interaction de la molécule) en fonction de la courbure du potentiel k . La notation est : $J_{k_A k_C, nl}$. Les courbes en vert sont les états translationnels tandis que celles en rouge et en bleu sont respectivement les états rotationnels des isomères de spin nucléaire para et ortho.

différente que celle initialement proposée par les mêmes auteurs (53). Il est important de noter que cette méthode de calcul ne prédit pas l'énergie des modes translationnels comme la méthode DF-MP2 proposée à la section 1.1.2 qui mène à une réduction significative du quanta de translation de 173 cm^{-1} (53) à 112 cm^{-1} (DF-MP2 gracieusement fournie par Dre Yulia Kalugina). Cette différence en énergie sera critiquée au chapitre 3 suite à l'extraction de l'énergie translationnelle par spectroscopie infrarouge moyen. Nous allons en faire abstraction pour l'instant.

1.4.2 Rotateur confiné

Le modèle du rotateur confiné est décrit en détail dans la thèse de Clément Wespiser de l'Université de Sherbrooke (10). Grâce au programme écrit par Yulia Kalugina lors de son stage postdoctoral chez le professeur Pierre-Nicholas Roy à l'Université de Waterloo et du modèle développé par Ceperkus, Uvdal et Nelander (40), il est possible de calculer les énergies des états rotationnels et

translationnels de l'eau confinée à partir des modèles jouets du rotateur rigide asymétrique et de l'oscillateur harmonique isotrope à 3D en utilisant un potentiel de confinement, concepts survolés à la sous-section 1.1.2 et 1.1.4 :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{rot.asym.} + \hat{\mathcal{H}}_{osc.harm.} \quad [1.29]$$

L'Hamiltonien rotationnel a préalablement été défini à l'équation 1.11. L'Hamiltonien translationnel (équation 1.4) peut être exprimé en considérant les paramètres k et dci :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{osc.harm.} &= T_{osc.harm.} + V_{osc.harm.} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}kR^2 \\ \text{où } V_{osc.harm.} &= \frac{1}{2}kR^2 = \frac{1}{2}k(\vec{r} \cdot \vec{dci})^2 = \frac{1}{2}k|\vec{r}|^2 + k(\vec{r} \cdot \vec{dci}) + \frac{1}{2}k|\vec{dci}|^2 \end{aligned} \quad [1.30]$$

où \vec{R} , \vec{r} et \vec{dci} sont respectivement la position du centre d'interaction, la position du centre de masse et la différence entre ces derniers dans le référentiel du laboratoire. Le terme $T_{osc.harm.}$ représente l'énergie cinétique translationnelle de la molécule confinée et le deuxième terme, $V_{osc.harm.}$, décrit le potentiel de confinement. Ce dernier est à l'origine couplage rotation-translation (RTC⁶) :

$$V_{RTC} = k(\vec{r} \cdot \vec{dci}) \quad [1.31]$$

Lorsque la norme de $\vec{dci} = 0$, on voit facilement qu'il n'y a aucun couplage RTC ($\vec{r} \cdot \vec{dci} = 0$). La résolution des deux Hamiltoniens séparément permet d'obtenir l'énergie des niveaux rotationnels et translationnels (voir figure 15). Par contre, lorsque la norme de $\vec{dci} \neq 0$, les états translationnels de l'oscillateur local (LO⁷) se couplent avec les états rotationnels par le biais du RTC (voir figure 16). Il est à noter que les nombres quantiques nécessaires à la description de l'oscillateur harmonique à 3D sont le quanta d'excitation total $n = 2K + 1$, le quanta d'excitation radial k , le quanta angulaire l et m_l sa projection. La notation utilisée pour les niveaux translationnels est nl .

Contrairement au modèle quantique développé par Felker et Bačić, ce modèle jouet permet un contrôle extérieur des variables d'entrée. En plus de contrôler les énergies des états rotationnels, en fixant les constantes rotationnelles, la courbure du potentiel de confinement (k) ainsi que le

6. Rotation-Translation Coupling

7. Local oscillator

décalage du centre d'interaction (\vec{dci}), c'est-à-dire du centre de mouvement rotationnel, sont les variables du modèle jouet (voir figure 3).

Les figures 15 et 16 montrent l'influence de ces paramètres sur l'énergie des premiers états rotationnels ($J < 3$). À partir de la figure 15, on observe que lorsqu'on augmente la valeur de k lorsque $dci = 0$, seuls les états translationnels sont perturbés, c'est-à-dire qu'ils changent d'énergie même lorsque le couplage est nul ($\vec{dci} = 0$).

Par contre, certains états peuvent se repousser lorsqu'ils sont mélangés ($\vec{dci} \neq 0$) pour une valeur fixe de k comme montré à la figure 16. En théorie des perturbations, le mélange des fonctions d'onde $|i\rangle^{(m)}$ est inversement proportionnel à la différence d'énergie entre les états non perturbés impliqués ($E_i - E_j$) et proportionnel à l'amplitude de l'élément de matrice du couplage H_{ij} :

$$|i\rangle^{(m)} = |i\rangle^{(0)} + \sum_{i \neq j} \frac{H_{ij}}{E_i - E_j} |j\rangle^{(0)} \quad [1.32]$$

où $|i\rangle^{(0)}$ et $|j\rangle^{(0)}$ sont les fonctions d'onde non perturbées. Ce qu'il est important de retenir est que la perturbation d'un état dépend à la fois de son couplage avec les autres états, mais également de la différence d'énergie avec ces derniers. Il en résulte que deux états mélangés subissent une répulsion énergétique (*non crossing rule*) d'autant plus forte que la magnitude du couplage est grande, et que les états sont proches en énergie.

1.4.3 Comparaison des modèles

Malgré les différences entre le modèle quantique et le modèle jouet, il est utile de comparer les résultats obtenus. En premier lieu, une valeur de k a été choisie pour reproduire l'énergie prévue pour le mode LO $0_{00}, 01$ à 173 cm^{-1} . Cette valeur est déduite du potentiel semi-empirique de Lennard-Jones 6-12 utilisée par Felker et Bačić (25) et correspond à une constante de raideur de 32 J.m^{-2} . Par la suite, en comparant la perturbation du niveau para $2_{20}, 00$, ou du niveau ortho $2_{21}, 00$ en fonction de la norme de dci , l'écart en énergie entre le modèle de Ceponkus, les données expérimentales et le modèle quantique de Felker et Bačić permet de conclure que cette valeur doit être inférieure à 2 pm pour $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ (traits verticaux sur la figure 16). Pour des valeurs supérieures, l'écart en énergie entre les modèles devient trop important.

De plus, à ce jour, deux groupes de recherche ont effectué des mesures dans l'infrarouge lointain sur le complexe sous étude (19, 21). En sondant seulement les états rotationnels, il est possible de

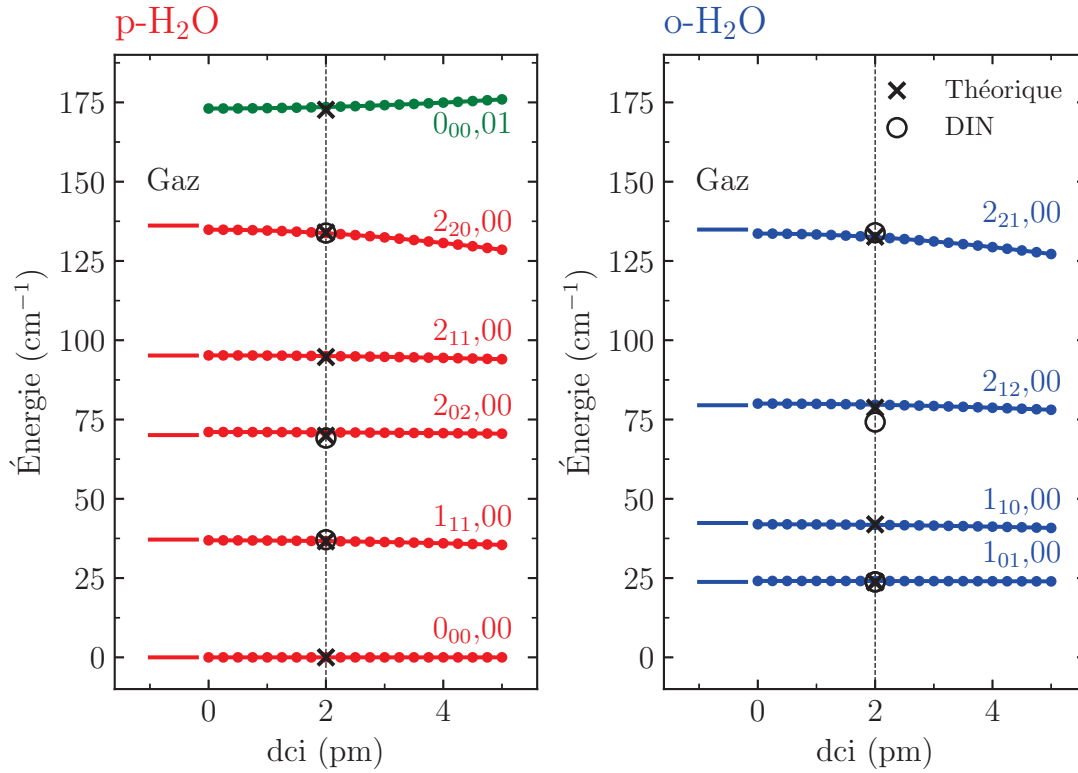


Figure 16 Perturbation des états rotationnels ($J < 3$) à $k = 32 \text{ J.m}^{-2}$ en fonction du dci. La notation est : $J_{k_A k_C, nl}$. Les cercles vides (\circ) sur la figure correspondent aux énergies obtenues avec le modèle quantique 6D et les croix (\times) à celles mesurées par diffusion inélastique des neutrons (voir tableau 6) (25). Les courbes en vert sont les états translationnels tandis que les courbes en rouge et en bleu sont respectivement les états rotationnels des isomères de spin nucléaire para et ortho.

mesurer les trois transitions fondamentales rapportées au tableau 7. L'énergie des niveaux est donc très peu perturbée par rapport à la phase gazeuse.

À partir de l'énergie des niveaux sondés 0_{00} , 1_{01} , 1_{11} , 1_{10} et 2_{12} , il est possible de calculer les constantes rotationnelles effectives A_{eff} et C_{eff} . D'après le tableau 4, la différence d'énergie entre le niveau 1_{10} et 1_{01} pour un rotateur rigide (transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$) correspond à $A - C$. En additionnant l'énergie du niveau 1_{11} (transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$) dont la différence d'énergie correspond à $A + C$ à cette différence, les constantes A et C sont obtenues. À partir des mesures du groupe de Sajadi et ses collègues (21), les constantes rotationnelles obtenues sont : $A_{eff} = 27.5 \text{ cm}^{-1}$ et $C_{eff} = 9.3 \text{ cm}^{-1}$, soit les mêmes que celles obtenues en phase gazeuse en accord avec la précision expérimentale (27.4 et 9.5 cm^{-1} respectivement calculés à partir de la géométrie à l'équilibre). On peut donc conclure, à partir de cette comparaison, que la rotation de l'eau à l'intérieur de la cage de carbone n'est pas gênée par le milieu de confinement contrairement aux matrices de gaz rare

Tableau 7 Transitions $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ mesurées par spectroscopie infrarouge lointain. Les énergies sont données en cm^{-1} . Les taux de remplissage des cages pour les mesures du groupe de Beduz et du groupe de Sajadi sont respectivement de 60% et 5%.

Transition	Gaz (49)	Beduz (19)	Sajadi (21)
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	18.6	20 ± 5	18.2
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	37.1	37 ± 5	36.8
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	55.7	56 ± 5	55.2

où les constantes effectives ont été déterminées, par exemple à $A = 24.2 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 8.2 \text{ cm}^{-1}$ dans l'argon (9). Puisque les constantes rotationnelles sont calculées à partir de la géométrie de la molécule, l'accord entre les constantes rotationnelles obtenues pour l'eau confinée et l'eau en phase gazeuse permet de conclure que la structure géométrique est identique. En prenant l'énergie de $20.2\text{-}24.9 \text{ cm}^{-1}$ du niveau 1_{01} mesurée par diffraction inélastique des neutrons (20), la constante B est estimée à $10.9\text{-}15.6 \text{ cm}^{-1}$ alors qu'en phase gazeuse sa valeur est $B = 14.6 \text{ cm}^{-1}$.

À partir des constantes rotationnelles d'un rotateur rigide effectif, il est possible d'évaluer l'effet du décalage du centre de rotation de la molécule par rapport au centre de masse (dci) en substituant dcm de l'équation 1.13 par :

$$dcm = dcm + dci \quad [1.33]$$

et en calculant les constantes rotationnelles effectives de la molécule d'eau en rotation autour du centre d'interaction CI. La figure 17 montre l'évolution de l'énergie du niveau 1_{11} en fonction de ce décalage. Ce niveau est utilisé comme indicateur puisqu'il dépend de la somme des constantes A et C. Comme l'hypothèse que le décalage du centre de rotation, du centre de masse vers le centre d'interaction, s'effectue sur l'axe B (c_2), seules les constantes A et C sont affectées par ce déplacement de l'origine du mouvement rotationnel. Ainsi, il n'y aucune dépendance de la constante rotationnelle B en fonction du dci. Or, l'énergie du niveau 1_{11} a été mesurée, soit par la diffusion inélastique des neutrons, soit par spectroscopie infrarouge, à environ 37 cm^{-1} . En considérant seulement le changement dans les moments d'inertie, il est possible de conclure que la valeur de dci doit être inférieure à 4 pm afin de respecter la mesure expérimentale et son incertitude rapportée. Il est à noter que l'énergie calculée lorsque $dci = 0 \text{ \AA}$ (37.33 cm^{-1}) est légèrement différente de celle mesurée en phase gazeuse (37.14 cm^{-1}) en raison des défauts inertiels et de la distorsion centrifuge (68). En fait, en négligeant ces effets dynamiques, il n'est pas possible de reproduire exactement les énergies des états rotationnels à partir de la structure géométrique via le calcul des moments d'inertie, et des constantes rotationnelles associées. La structure géométrique

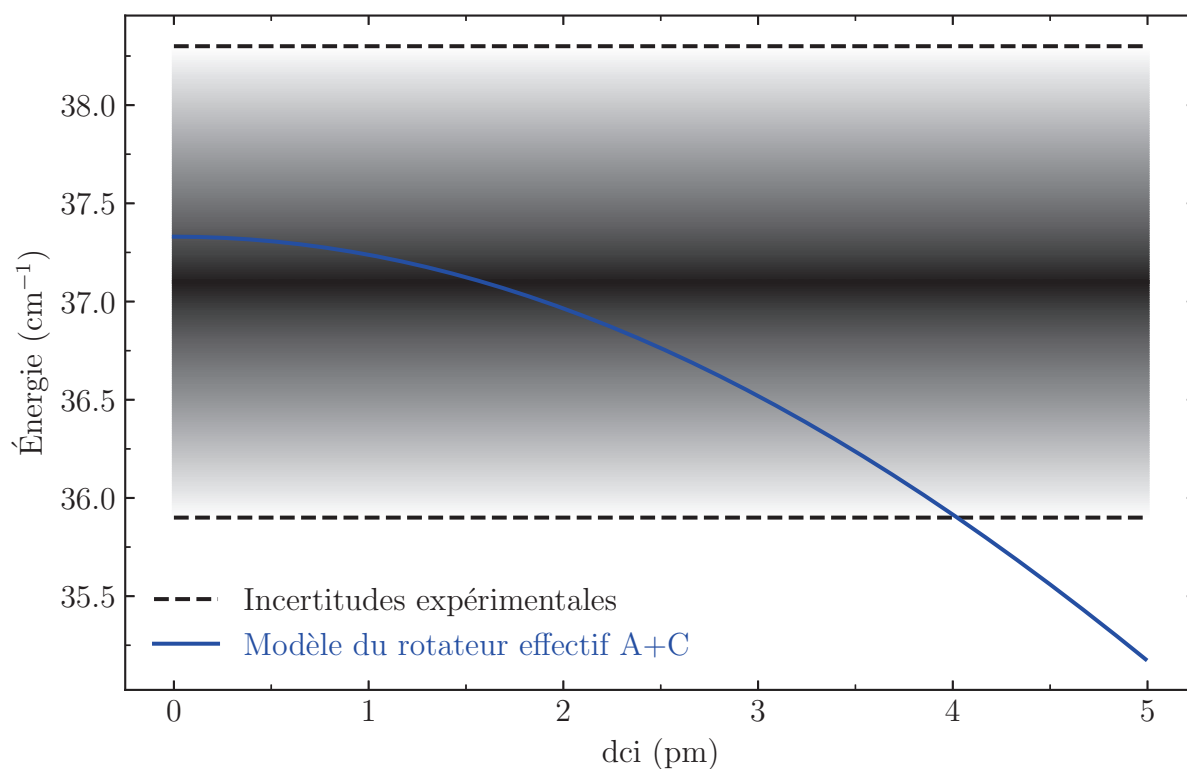


Figure 17 Évolution de l'énergie du niveau rotranslational $1_{11},00$ en fonction de d_{ci} . Les constantes rotationnelles A et C sont celles obtenues afin de reproduire les données en phase gazeuse ($A = 27.832 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.420 \text{ cm}^{-1}$, $C = 9.499 \text{ cm}^{-1}$; $d_{OH} = 95.85 \text{ pm}$; $\angle HOH = 105.25^\circ$). La région ombragée correspond à l'énergie mesurée par DIN en considérant l'incertitude associée (20).

utilisée est celle où l'écart en énergie entre les premiers états rotationnels est minimisé.

Chapitre 2

Protocole expérimental

Deux montages expérimentaux ont été utilisés afin d'étudier la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau piégée dans les molécules de fullerène. L'expérience nécessite une chambre sous vide permettant d'atteindre une température de quelques Kelvin couplée à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier permettant l'acquisition de spectres dans l'infrarouge. Un dispositif a été spécialement conçu en collaboration avec Jonathan Vermette à Sherbrooke dans le laboratoire du Pr Patrick Ayotte pour l'étude par spectroscopie infrarouge moyen en transmission. Le montage expérimental COSPINU¹ situé au LERMA² à l'Université de Sorbonne Université chez le Pr Xavier Michaut a permis d'effectuer une étude par spectroscopie infrarouge moyen en réflexion. Plus de détails concernant le dispositif expérimental présent au LERMA peuvent être trouvés dans la thèse du Dr Thomas Putaud (9). Le système cryogénique (section 2.1.1), le porte-échantillon (2.1.2) ainsi que le spectromètre (2.1.3) sont décrits dans les sections suivantes. Tous les échantillons ont préalablement été préparés via une sublimation sous vide à l'aide d'un appareil conçu et assemblé par l'auteur de cet ouvrage à l'Université de Sherbrooke. L'appareil sera décrit à la section 2.2. Dans le cadre de cette maîtrise, tous les résultats présentés ont été obtenus au LERMA à partir des échantillons préparés à Sherbrooke.

1. COnversion de SPin NUcléaire

2. Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères

2.1 Dispositifs expérimentaux

2.1.1 Système cryogénique

Sherbrooke

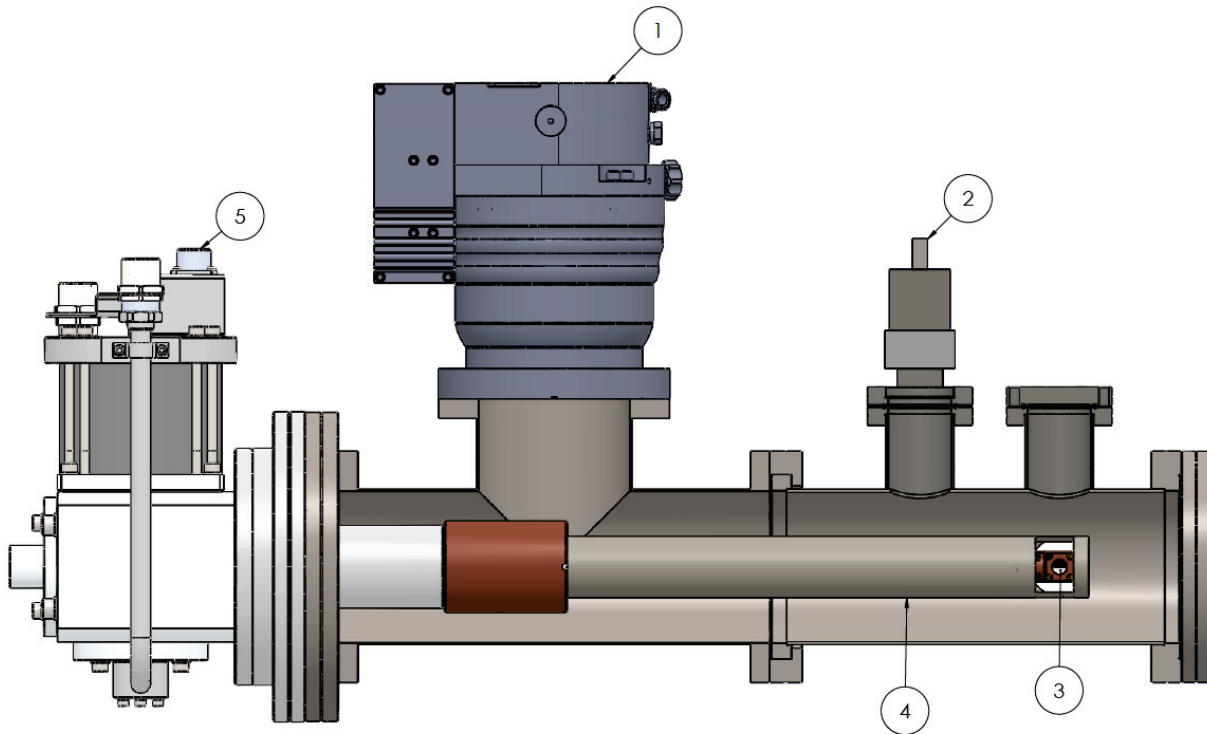


Figure 18 Montage expérimental du laboratoire Ayotte vue de côté ① Pompe turbomoléculaire ② Jauge de pression ③ Échantillon ④ Bouclier thermique ⑤ Cryostat

L'étude de la conversion de spin nucléaire est effectuée à des températures cryogéniques ($T < -150\text{ }^{\circ}\text{C}$ soit inférieur à 123 K)³. À ces températures, les états rotationnels de basse énergie sont suffisamment peuplés pour observer un signal par spectroscopie infrarouge. De plus, la variation de populations des isomères de spin se produit à des températures inférieures à 60 K . Un schéma du dispositif expérimental utilisé est présenté à la figure 18. La température de base de 4 K est atteinte à l'aide d'un cryostat à circuit fermé à hélium maintenu par un compresseur (CKW-21A). La tête froide (RDK-250D) est un cryoréfrigérateur GM (Gifford-McMahon) à deux étages permettant d'atteindre des températures entre 35 à 50 K pour le premier étage et 3.5 - 4.2 K pour le

3. Selon le *National Institute of Standards and Technology*

deuxième étage. Le porte-échantillon est connecté à ce dernier permettant d'atteindre une température de base d'environ 4 K. Il est fait de cuivre sans oxygène à haute conductivité thermique (*OFHC*⁴). Ce dernier est composé de moins de 0.001% d'oxygène et il est couramment utilisé dans les systèmes cryogéniques dû à sa haute conductivité thermique. À titre comparatif, le cuivre *OFHC* possède une conductivité thermique (κ) d'environ $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, soit le double de l'aluminium ($\approx 240 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Il est très important d'avoir une bonne conductivité thermique afin d'assurer une uniformité de la température et de minimiser les pertes thermiques. De l'indium est écrasé entre chaque joint afin d'assurer un bon contact thermique ($\kappa = 80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Il est utilisé dans les systèmes cryogéniques comme joint sous vide et comme conducteur thermique puisqu'il est malléable. Un écran thermique attaché à l'étage primaire permet de bloquer les radiations thermiques provenant des parois de la chambre en acier inoxydable émises par rayonnement de corps noir. L'ultravide est maintenu par une pompe turbomoléculaire PFEIFFER HIPACE 300 à une pression proche de 5×10^{-9} Torr à 6 K lu par une jauge de pression IMG-100 *Inverted Magnetron Gauge*. Il s'agit d'une jauge d'ionisation à cathode froide à magnétron inversé permettant de mesurer une pression entre 10^{-3} - 10^{-9} Torr. Des brides munies de fenêtre de CaF_2 permet au faisceau infrarouge d'atteindre l'échantillon et le détecteur. Le fluorure de calcium absorbe les radiations inférieures à 1400 cm^{-1} limitant ainsi la plage de fréquences accessible.

LERMA

Les mêmes composantes sont retrouvées sur le système au LERMA à l'exception que les connexions entre les différentes composantes sont de type QF (*Quick Flange*) contrairement à CF (*Conflat*). La différence est dans l'étanchéité du joint. Pour les connexions QF⁵, un joint torique en silicone est serré à l'aide d'un étau en métal permettant d'atteindre au minimum un vide secondaire (10^{-9} Torr). Avec d'une connexion CF, un joint en cuivre *OFHC* ainsi qu'une bride à lame de couteau permettant de s'enfoncer dans ce dernier permet d'atteindre un ultravide (10^{-13} Torr). Le cryostat à deux étages à circuit fermé (Cryomech PT405) peut atteindre une température minimale de 3.8 K à l'aide du compresseur Cryomech CP970. Un vide ultime de 4×10^{-8} Torr à 4 K est maintenu par la pompe turbomoléculaire (Edwards EXT75DX).

4. *Oxygen free High Conductivity*

5. Désignation ISO est KF (Klein Flansche)

2.1.2 Porte-échantillon

Le porte-échantillon est composé de cuivre *OFHC* portant une diode pour la lecture de la température, une résistance électrique pour le contrôle de la température par chauffage résistif et un attachement pour l'échantillon. Cette pièce contient les composants nécessaires pour contrôler la température et monter l'échantillon.

Sherbrooke

La figure 19a montre une vue explosée du dessous permettant de visualiser chaque composante du porte-échantillon. Il est directement attaché au cryostat via le doigt froid (extension en cuivre) sur l'étage secondaire. Puisque le système de refroidissement opère seulement à puissance maximale, une résistance électrique (fil de tungstène $50\ \Omega$) permet de contrôler la température. La résistance dégage de la chaleur par effet joule lorsqu'un courant est appliqué. La température est régulée à l'aide d'un contrôleur Lakeshore (Modèle 325). La température est lue à l'opposé du porte-échantillon à l'aide d'une diode de silicium (Lakeshore DT-670). Le principe de mesure repose sur la dépendance en température du potentiel mesuré à courant constant. Lors des expériences par spectroscopie infrarouge par transmission, un substrat de sel transparent (KBr) est serré au porte-échantillon en "sandwich" avec une deuxième pièce de cuivre. La résistance électrique est tenue en place de la même façon. Un désavantage de ce porte-échantillon est la petite surface de contact entre le substrat et le cuivre froid. Il a donc un risque d'un mauvais contact thermique pouvant introduire une déviation entre la température mesurée et celle réelle de l'échantillon.

LERMA

Le porte-échantillon utilisé en France est exactement le même que celui décrit auparavant à l'exception de sa forme et de l'emplacement des composantes (voir figure 19b). La température est lue par une diode de silicium (DT-670) et est contrôlée à l'aide d'une résistance de tungstène $35.5\ \Omega$ via un régulateur Lakeshore 331T. Un substrat de cuivre *OFHC* poli est attaché au porte-échantillon et le contact thermique est optimisé avec un joint d'indium. En plus d'avoir une plus grande surface de contact avec le doigt froid, la lecture de température s'effectue directement sur la surface contenant l'échantillon. Il y a donc moins de pertes thermiques dues à des mauvais contacts et une validité supérieure de la température lue.

La température de l'échantillon pour les deux dispositifs expérimentaux est contrôlée à l'aide d'un programme PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) intégré dans le contrôleur Lakeshore. Il permet

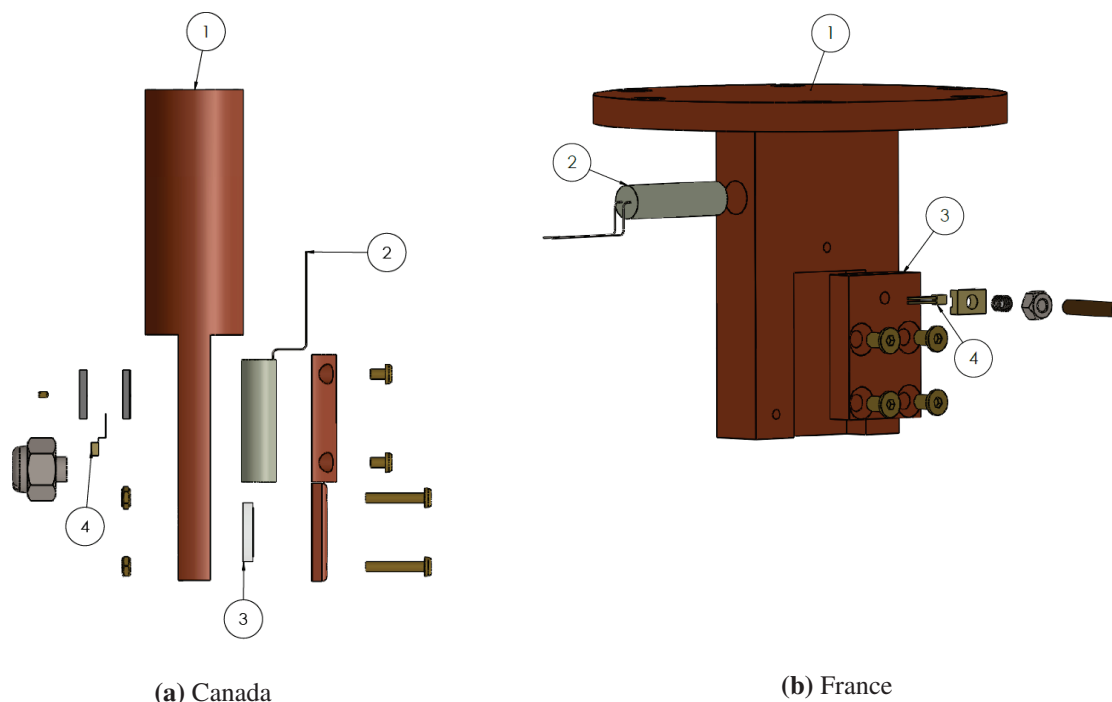


Figure 19 Porte-échantillon a) au laboratoire Ayotte vue du dessous et b) au LERMA vue de côté. ① Doigt froid ② Résistance électrique ③ Substrat ④ Diode de silicium

de réguler la température à partir d'un algorithme d'asservissement de la différence entre la température de consigne et celle mesurée.

2.1.3 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

L'étude de la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau est réalisée en suivant l'évolution des transitions spectroscopiques rovibrationnelles dans l'infrarouge moyen à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Une plage de longueur d'onde ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$; $25\text{ à }2.5\text{ }\mu\text{m}$) est analysée à l'aide d'un interféromètre de Michelson et est dirigée vers l'échantillon. L'interféromètre est constitué d'un miroir mobile et d'un miroir fixe ainsi qu'une séparatrice en sel de KBr. Un filament de carbure de silicium est chauffé et une source de lumière infrarouge polychromatique est émise par rayonnement de corps noir. Ce rayonnement est ensuite collimaté et séparé par la séparatrice. Une moitié est réfléchiée vers le miroir fixe et l'autre moitié transmise vers le miroir mobile. Des interférences sont obtenues en fonction de la différence de parcours optique créée par le mouvement du miroir mobile. Les faisceaux recombinaés sont ensuite envoyés sur l'échantillon puis focalisés sur le détecteur. Ce dernier mesure le signal électrique émis par l'excitation d'un semi-conducteur fait de Mercure, Cadmium et Tellure (détecteur MCT) suite

à l'absorption d'un photon. Ce type de détecteur nécessite d'être refroidi à l'azote liquide (77 K) afin de réduire le bruit électrique causé par l'agitation thermique. Un spectre d'absorption est obtenu en appliquant une transformée de Fourier à l'interférogramme obtenu. Un laser hélium-néon de longueur d'onde connue précisément est utilisé comme référence pour la mesure de la longueur d'onde suite à l'analyse de son interférogramme.

Sherbrooke

Un spectromètre Nexus 670 de Thermo Nicolet est employé dans le laboratoire Ayotte. Un schéma simplifié est disponible à la figure 20. La résolution maximale est de 0.125 cm^{-1} . Le système ainsi que le compartiment à échantillon sont purgés à l'air sec. La présence d'impuretés atmosphériques (H_2O , CO_2) peut nuire aux spectres, notamment si les impuretés possèdent des modes de vibration actifs en infrarouge à proximité des transitions de l'eau confinée comme c'est le cas pour l'eau atmosphérique, et peut même causer des dommages aux composantes hygroscopiques (KBr). L'air sec provient d'un assécheur utilisant des cartouches spécifiques. La figure 21 montre l'efficacité de la purge à éliminer la présence d'eau en phase gazeuse dans les zones d'intérêts. On notera que l'assécheur d'air ne permet pas de s'affranchir du CO_2 (pic vers 2300 cm^{-1}).

LERMA

En 2011, le laboratoire a fait l'acquisition d'un spectromètre Bruker IFS 125HR. Il s'agit d'un spectromètre sous vide possédant un très long déplacement possible du miroir mobile (1.86m). Le vide est maintenu par deux pompes turbomoléculaires (Edwards nEXT 240D) à une pression inférieure à 7.5×10^{-6} Torr. À cette pression, aucune impureté atmosphérique n'est présente en quantité suffisante pour absorber le rayonnement. La grande mobilité du miroir permet d'atteindre une résolution maximale de 0.0025 cm^{-1} . Une très haute résolution est utile dans les cas où les raies mesurées sont très minces, par exemple pour des échantillons gazeux. Dans le cas de l'eau confinée dans les cages de fullerène, une basse résolution (0.1 cm^{-1}) est suffisante pour mesurer les raies qui font plusieurs nombres d'onde de largeur. Il s'agit de trouver un compromis entre la résolution spectrale recherchée et le nombre de balayages effectués dans un temps donné pour avoir un bon rapport signal-sur-bruit. Plus la résolution est grande, plus long sera le temps d'acquisition. On cherche habituellement à enregistrer un spectre toutes les 5 minutes restreignant le nombre de balayages à 50 à la résolution mentionnée. Un autre avantage du système au LERMA est le remplissage automatique du détecteur en azote liquide (Nohrof 608).

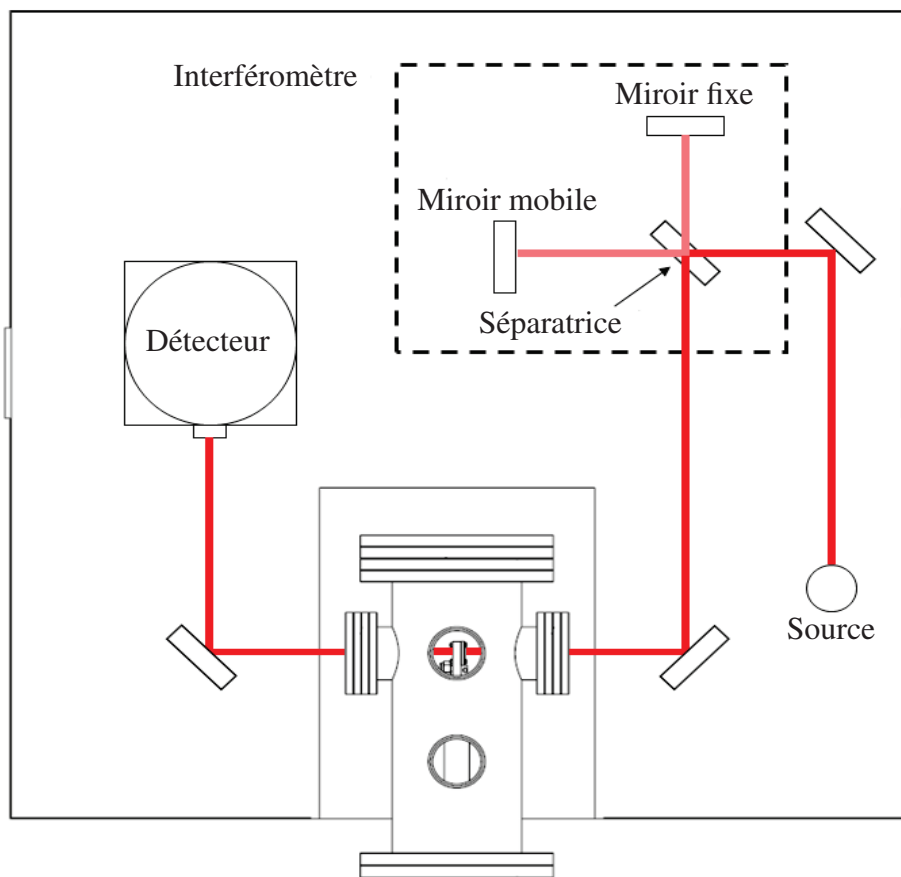


Figure 20 Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nexux 670 couplé à la chambre d'analyse en transmission.

2.2 Préparations des échantillons

Afin de s'assurer de l'exactitude et de la reproductibilité des analyses effectuées, il est important d'étudier le complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans un environnement homogène sans présence d'aucune impureté. Il est possible d'exploiter les propriétés du fullerène afin d'obtenir des cristaux macroscopiques qui correspondent à ce système idéal. Deux méthodes sont couramment employées lors de la purification et la cristallisation d'endofullerènes

La première méthode est la cristallisation par échange de vapeur. Il s'agit de dissoudre l'échantillon dans un solvant ayant une faible pression de vapeur saturante et de sceller la solution en présence d'un deuxième solvant à grande pression de vapeur saturante et dans lequel le fullerène est insoluble. On précise qu'il n'y a pas de contact liquide entre les deux solvants. Le solvant utilisé pour dissoudre le C_{60} a été le disulfure de carbone (CS_2) tandis que le pentane (C_5H_{12}) a été employé comme solvant à grande pression de vapeur saturante. Via un processus lent sur quelques jours, les

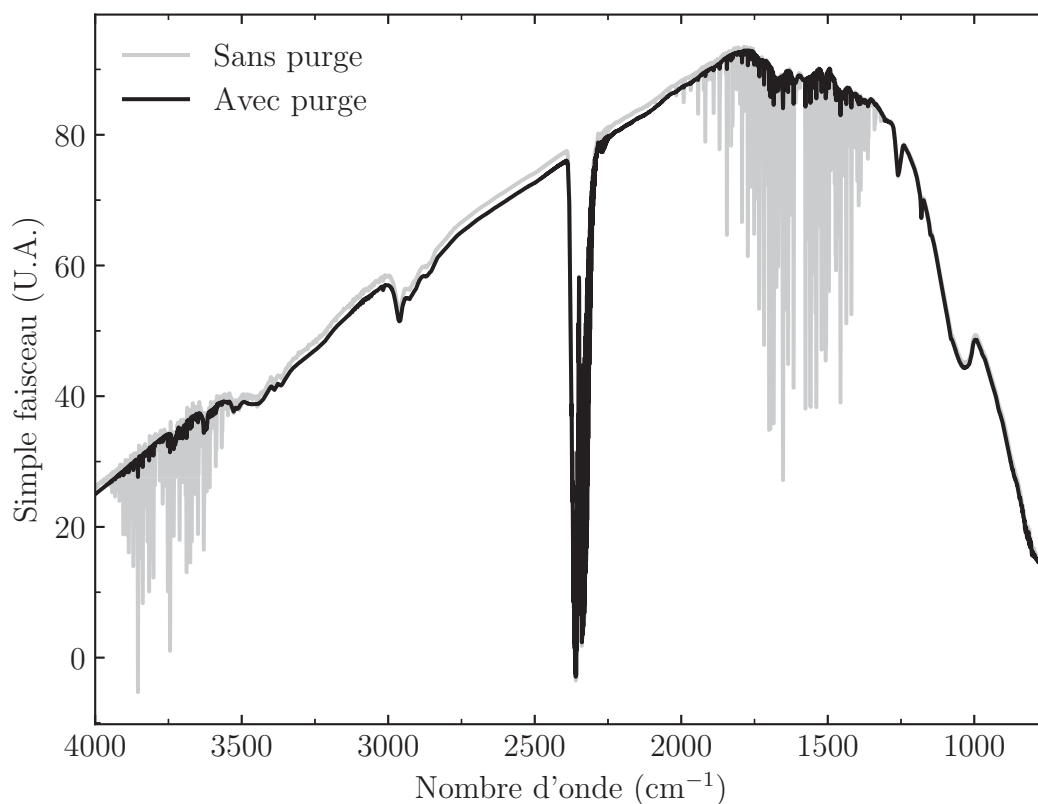


Figure 21 Effet de la purge du spectromètre sur un spectre simple faisceau au travers du système sans échantillon.

vapeurs de pentane sont dissoutes dans la solution de CS_2 forçant la cristallisation du C_{60} . Il est alors possible de récupérer de longues aiguilles (≈ 1 cm), très fragiles, d'endofullerènes cristallisés. Ces aiguilles sont ensuite mélangées avec une poudre très fine préalablement broyée de sel de KBr pour former un substrat transparent à l'infrarouge pouvant être attaché au porte-échantillon (voir section 2.2). Il suffit d'appliquer une pression de 10 000 livres pendant 30 min à l'aide d'une presse hydraulique afin d'obtenir une pastille solide transparente. Suite à une analyse de diffraction des rayons X (DRX), cette méthode de préparation d'échantillon est problématique puisque lors de la cristallisation, des molécules de pentane se retrouvent piégées dans le réseau cristallin, comme cela a été révélé par la comparaison du spectre DRX de cristaux obtenu avec une étude cristallographique du fullerène (69). La présence de pentane peut à la fois catalyser la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau sous étude par l'ajout d'hydrogènes supplémentaires à proximité, mais également introduire des défauts dans le réseau cristallin. Il a donc été nécessaire d'explorer une deuxième méthodologie d'obtention de cristaux : la sublimation.

Due à la température de sublimation relativement basse du fullerène ($T \approx 800$ K à pression ambiante) et à sa haute stabilité thermique, la sublimation sous vide est la technique de choix pour la préparation de cristaux d'endofullerènes (70-73) et pour la purification suite à la synthèse (17, 74). Il suffit de chauffer l'échantillon sous vide ($< 10^{-4}$ Pa) et de condenser les cristaux sur un substrat froid de choix sur une période de quelques jours. On peut alors facilement déposer des cristaux purs de fullerène sur n'importe quel substrat. Il est possible de contrôler l'épaisseur des dépôts selon les paramètres expérimentaux utilisés (température, temps de déposition, distance). Malheureusement, les appareils de sublimation commerciaux disponibles au département de physique ou à l'institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT) de l'Université de Sherbrooke n'ont pas pu être utilisés. En effet, un très grand pourcentage du produit est perdu au cours de la sublimation sur les parois de la chambre de sublimation. Un dispositif maison (voir section Dispositif) a été développé avec l'aide de Benoit Couture de l'atelier mécanique du département de physique permettant de limiter au minimum la perte d'échantillon lors d'une déposition en raccourcissant la distance entre le substrat et le point de sublimation.

Substrats

Comme mentionnée auparavant, l'étude de la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau a été réalisée à l'aide de deux techniques spectroscopiques infrarouges, soit par transmission et par réflexion. Le choix de substrat comme support solide lors de la déposition d'échantillon par sublimation dépend de la technique employée.

Le cuivre sans oxygène à haute conductivité thermique a déjà été utilisé comme surface réfléchissante lors des analyses en réflexion au LERMA et a donc été employé lors de la préparation des échantillons pour ce laboratoire. Un substrat de cuivre était préalablement utilisé comme surface de déposition de matrices de gaz rares pour l'étude de la conversion des isomères de spin nucléaire. La surface des substrats de cuivre a été polie à l'aide de grains de $0.1 \mu\text{m}$ (taille moyenne). L'écart moyen arithmétique de la surface, indicateur de la rugosité, a été mesuré à 29 nm (soit le double du paramètre de maille) à l'aide d'un profilomètre optique AcuityXR de BRUKER.

Une variété de supports solides transparents à l'infrarouge peut être utilisée lors des études de spectroscopie infrarouge par transmission (KBr, NaCl, CaF_2 , Ge, Si, etc.). Le choix du matériel dépend de la plage optique étudiée et des propriétés recherchées (dureté, résistance, conductivité thermique, etc.). Des fenêtres de KBr et CaF_2 ont été utilisées dues à leur grande plage de transmission optique, leurs faibles coûts et leurs bonnes propriétés mécaniques. En comparaison avec le cuivre, les sels sont de moins bons conducteurs thermiques et beaucoup plus fragiles face aux contractions/dilatations thermiques. La conductivité thermique du bromure de potassium est d'environ 5

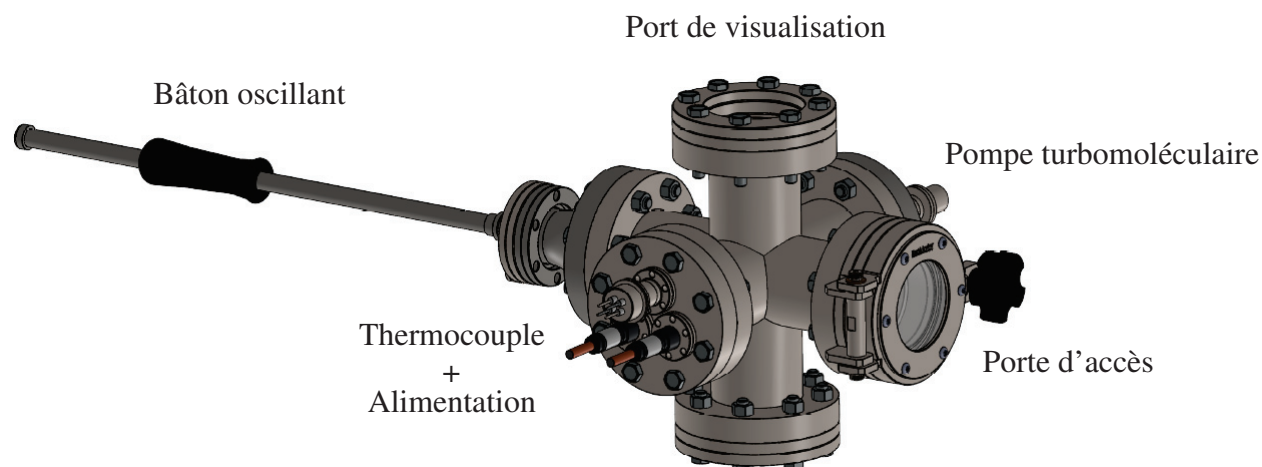


Figure 22 Dispositif de sublimation

$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et celle du fluorure de calcium est approximativement $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\kappa_{\text{cuivre}} \approx 400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). La différence de coefficient de dilatation thermique entre ses sels et leur support en cuivre cause du stress mécanique lors des changements de température pouvant briser ces fenêtres fragiles. L'écart moyen arithmétique de rugosité de la surface d'une fenêtre de KBr commerciale (International Crystal) a été mesuré à $1 \mu\text{m}$ et à $0.5 \mu\text{m}$ pour une fenêtre de CaF_2 .

Dispositif

Trois composantes ont été nécessaires afin de construire le montage de sublimation soit : un système de pompage sous vide, une source de chaleur et une flexibilité de positionnement du substrat. Le dispositif construit est montré à la figure 22. Il s'agit d'une chambre à vide faite d'acier inoxydable possédant 6 ports CF.

Il est important d'avoir une liberté sur la position relative du substrat par rapport à l'orifice du cylindre contenant l'échantillon. La distance entre le point de sublimation et le substrat détermine la dispersion du dépôt. Une petite distance produit une déposition localisée tandis qu'une grande distance forme un dépôt étendu. Le substrat, soit une fenêtre de KBr ou une pièce de cuivre, est attaché à un bâton oscillant (*Wobble stick*), assurant une liberté de la position en x,y et z, et positionné à environ 1 cm du point de sublimation. De plus, cette composante permet d'accéder au substrat via une porte d'accès situé à l'opposé. Malgré la haute température de sublimation (500°C), la température du substrat n'excède pas $\approx 50^\circ\text{C}$ pendant la sublimation puisque le vide agit comme isolation thermique. Il y a alors une croissance des cristaux sur le substrat froid.

Une pression de 10^{-7} Torr à l'intérieur de la cellule est maintenue à l'aide d'une pompe turbomo-

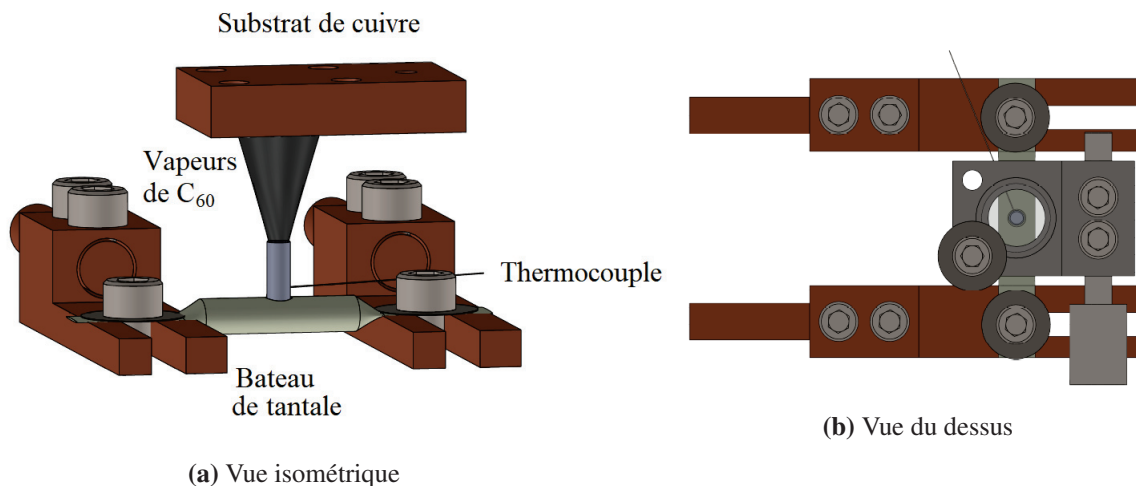


Figure 23 Vue intérieure du dispositif de sublimation utilisé pour la déposition de fullerène sur un substrat de (a) cuivre et de (b) KBr. Le cône noir sur la figure (a) représente la sublimation du C_{60} .

léculaire PFEIFFER TC 110. La vitesse de rotation a été fixée à 1500 Hz. Le vide d'évacuation est assuré par une pompe mécanique primaire General Electric de Alcatel. Avec ce vide secondaire, on s'assure de minimiser le contact de l'échantillon avec les impuretés, de diminuer la température de sublimation et d'éliminer les réactions d'oxydation possibles avec l'oxygène atmosphérique.

La chaleur nécessaire à la sublimation est produite par effet Joule. Il s'agit de passer un courant électrique dans un matériau conducteur possédant une haute résistance électrique. L'énergie dégagée par unité le temps, soit la puissance, est calculée à partir de la résistance du matériau (R) ainsi que de l'intensité du courant (I).

$$P = RI^2 \quad [2.1]$$

La figure 23 montre une vue intérieure du montage permettant de visualiser la source de chaleur ainsi que le positionnement du substrat. Un "bateau" fait de tantale disponible commercialement (Kurt J. Lesker) est utilisé comme matériau résistant. Il s'agit d'un tube métallique avec une petite ouverture de 3 mm de diamètre parfait pour insérer l'échantillon et limiter les pertes lors de la sublimation. Afin de limiter davantage la dispersion de la poudre à l'intérieur du tube et de restreindre le rayon de sublimation, les cristaux ont été mis dans un cylindre en aluminium ($d = 2.3$ mm) qui lui est mis en contact avec le tantale. Une température maximale de 1600 °C peut être atteinte avec cette pièce lorsqu'un courant de 125 ampères et un potentiel de 1.93V sont appliqués. La source de courant est fournie par une source d'alimentation Xantrex jusqu'à un maximum de 100 ampères et 12V. La température du système est mesurée à la jonction du cylindre et du bateau

Tableau 8 Taux de remplissage et composition isotopique pour les différents échantillons synthétisés à Sherbrooke.

Échantillon	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ O
Taux de remplissage (%)	50	77	68	25
Composition isotopique [oxygène]	100 [16]	57 :36 :7 [16 :17 :18]	80 :20 [16 :18]	100 [16]

à l'aide d'un thermocouple de type K. La mesure de température repose sur la différence de potentiel entre deux différents matériaux en contact électrique causé par un gradient de température. Le thermocouple de type K fait de chromel (alliage nickel et chrome) et d'alumel (alliage nickel, aluminium et silicium) permet de mesurer la température entre -200 et 1370 °C (température de sublimation \approx 500 °C).

Le dernier port est une fenêtre de borosilicate permettant d'aligner le substrat avec le cylindre de sublimation, et permet d'avoir une visualisation de l'intérieur. On notera que le port du dessous n'est pas accessible étant donné qu'une bride en acier inoxydable pleine est installée.

Protocole

En 2015, un premier échantillon d'H₂¹⁶O@C₆₀ a été synthétisé par Alexandre Côté-Raiche assisté de Shawn Gallagher sous la supervision du Pr Guillaume Bélanger. À l'été 2018, Pascal Léveillé a réussi la synthèse d'un mélange d'isotopes H₂¹⁶O-H₂¹⁷O-H₂¹⁸O@C₆₀ et D₂O@C₆₀ (voir tableau 8). Le taux de remplissage des cages a été déterminé par RMN du ¹³C, compte tenu du fait que le déplacement chimique des carbones d'une cage contenant une molécule d'eau est légèrement différent de celui d'une cage vide, et par spectrométrie de masse. La différence dans l'intensité des transitions RMN permet donc de déterminer le pourcentage de cage vide. Un schéma représentant la synthèse utilisé pour les endofullerènes H₂O@C₆₀ est disponible à l'annexe B.

Suite à une première purification post-synthèse avec des lavages à l'eau, au méthanol, à l'acétone, à l'éther éthylique et au pentane sur les échantillons adsorbés sur de la silice, une poudre noire amorphe est obtenue. Différents taux de dilution, soit 1%, 3%, 5%, 10%, ont été préparés en diluant les échantillons avec des cages de C₆₀ vides achetées commercialement. Les deux substances sont dissoutes dans le CS₂ puis le solvant évaporé afin d'obtenir une poudre homogène. L'échantillon désiré est mis dans le tube en aluminium puis le système est mis sous vide et la température est augmentée à 200 °C pendant 24h. Cette période de recuit permet l'évaporation des solvants résiduels. Le substrat est ensuite mis en place à l'aide du bâton oscillant avant de débiter la sublimation à une température d'environ 500 °C. La durée de sublimation est d'environ 1

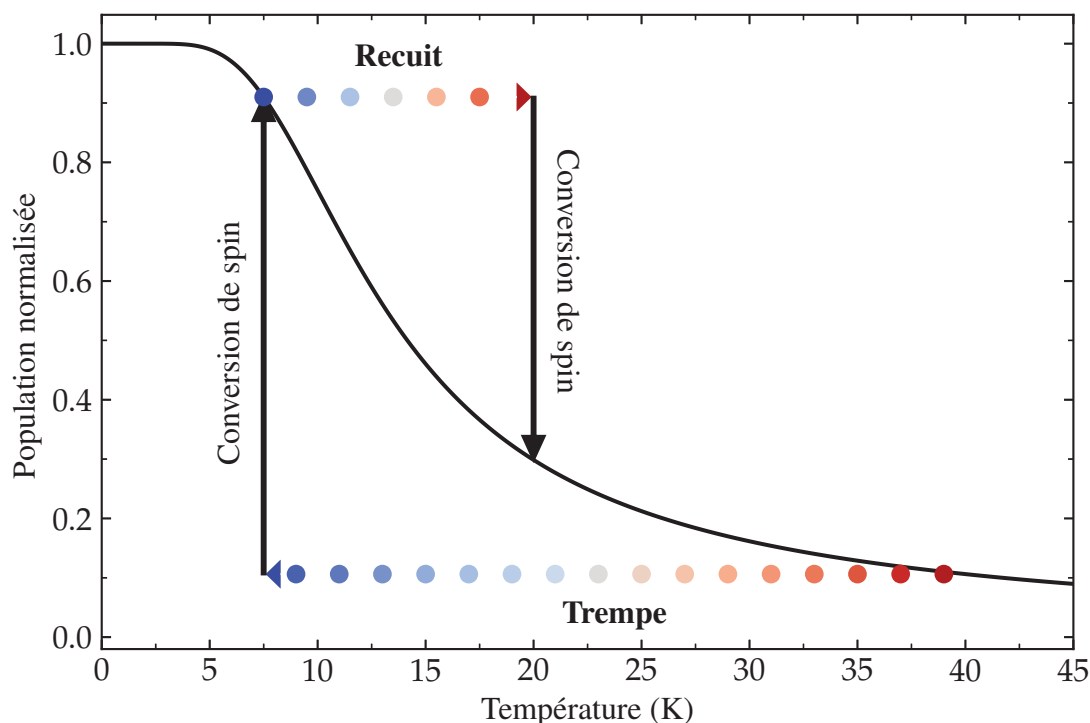


Figure 24 Évolution de la population normalisée du niveau para fondamental 0_{00} en fonction de la température. Le processus de changement de population hors équilibre est représenté par une trempe de 40 K à 7.5 K suivie d'un recuit de 7.5 K à 20 K.

semaine et dépend fortement du courant appliqué, de la quantité de fullerène utilisée et de l'épaisseur recherchée. L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre optique AcuityXR de BRUKER. Pour les échantillons analysés au Québec par transmission sur une fenêtre de KBr, un masque d'aluminium a été mis sur la moitié du substrat avant la sublimation. Cette partie sans échantillon est utilisée pour la prise de référence lors des analyses à basses températures.

2.3 Étude de la conversion des isomères de spin nucléaire de H_2O

L'étude cinétique de la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau s'effectue en suivant l'évolution de l'intensité des transitions rovibrationnelles en fonction du temps après un déséquilibre des populations. Il est important de rappeler que les populations des états rotationnels à l'équilibre thermodynamique sont régies par la distribution de Boltzmann. Il est donc possible de créer

un déséquilibre dans les populations des isomères en changeant rapidement la température, étant donné qu'une conversion lente est attendue (voir figure 24). Une trempe correspond à un refroidissement de l'échantillon tandis qu'un recuit correspond à un réchauffement. Une expérience typique de conversion des isomères de spin nucléaire est la suivante :

1. Atteindre l'équilibre thermodynamique à une température donnée ;
2. Effectuer un changement brusque de température @ ≈ 2 K/min ;
3. Enregistrer des spectres infrarouges pendant la conversion (@ ≈ 1 spectre toutes les 5 min.) jusqu'à l'équilibre thermodynamique ;
4. Répéter les étapes 1-3 à différentes températures jusqu'à ce qu'il soit nécessaire de désorber la glace accumulée sur l'échantillon compte tenu de la pression résiduelle dans la chambre (recuit à 300 K pour la désorption de la glace).

La figure 25 montre l'évolution du signal intégré d'une transition rovibrationnelle à chaque étape mentionnée auparavant. Deux phénomènes sont à l'origine de cette évolution, soit l'équilibration des populations rotationnelles entre les isomères de spin nucléaire respectif (distribution de Boltzmann) et la conversion entre ces derniers. Afin de simplifier la compréhension, nous allons considérer que la conversion des isomères s'effectue seulement lorsque la température finale est atteinte, dans ce cas ici 20 K. Avant le changement de température, le système est donc à l'équilibre et les populations rotationnelles sont bien connues. Un schéma de cette distribution est représenté à la figure 26 (gauche). La température est ensuite rapidement changée entre 7.5 K et 20 K (25 min au total). L'évolution du signal est causée par l'équilibration instantanée des populations des états rotationnels entre isomères respectifs selon la distribution de Boltzmann. Puisqu'on néglige la conversion entre les états de spins sur cette échelle de temps, la nouvelle distribution est donnée en considérant les deux formes distinctes de l'eau lors du calcul de la fonction de partition rotationnelle (voir figure 26 milieu). Le système est dans un état métastable. Par la suite, une fois la température finale atteinte, le système évolue vers l'équilibre à l'aide de la conversion des isomères de spin nucléaire. La distribution finale à l'équilibre est représentée à la même figure (droite). Le système est à la fois à l'équilibre rotationnel et de spin. Cette procédure expérimentale permet d'acquérir des spectres aux différentes températures d'équilibre, mais également de mesurer la conversion des isomères de spin nucléaire à chacune d'elle.

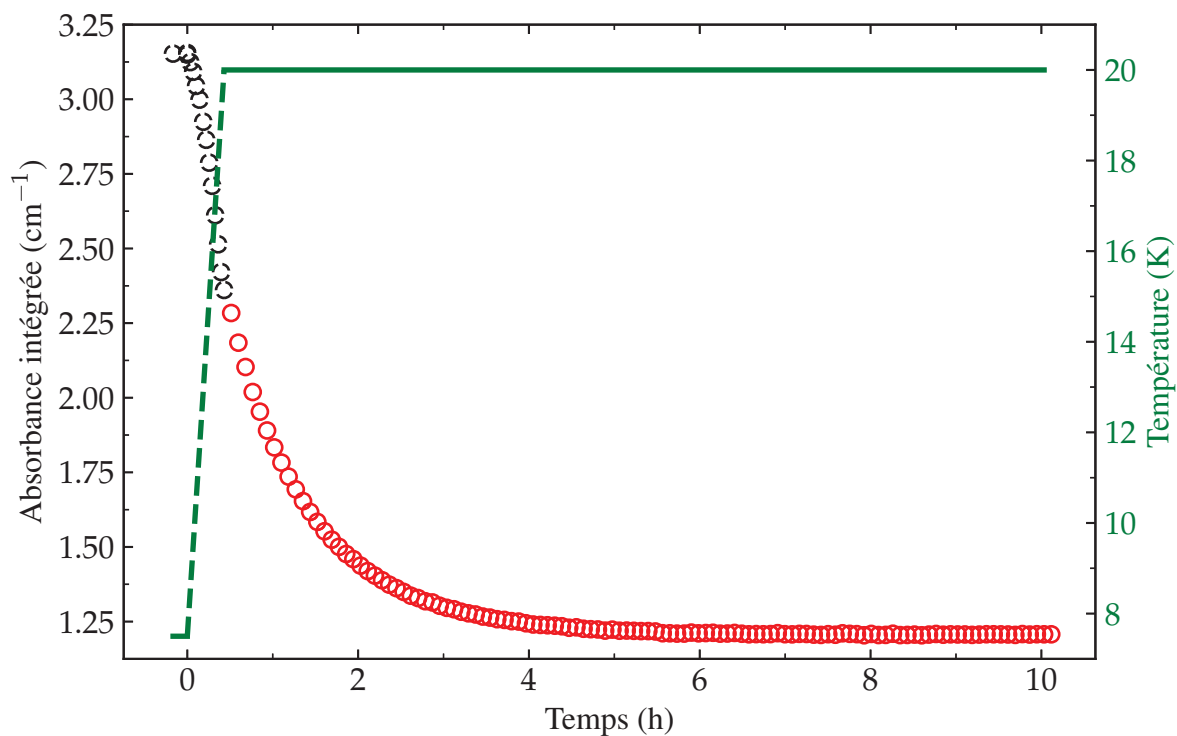


Figure 25 Évolution de la transition para $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 de l'échantillon à 50 % de taux de remplissage suite à un recuit de température 7.5 K \rightarrow 20 K. Les données en rouges représentent le signal intégré lorsque la température de consigne de 20 K a été atteinte.

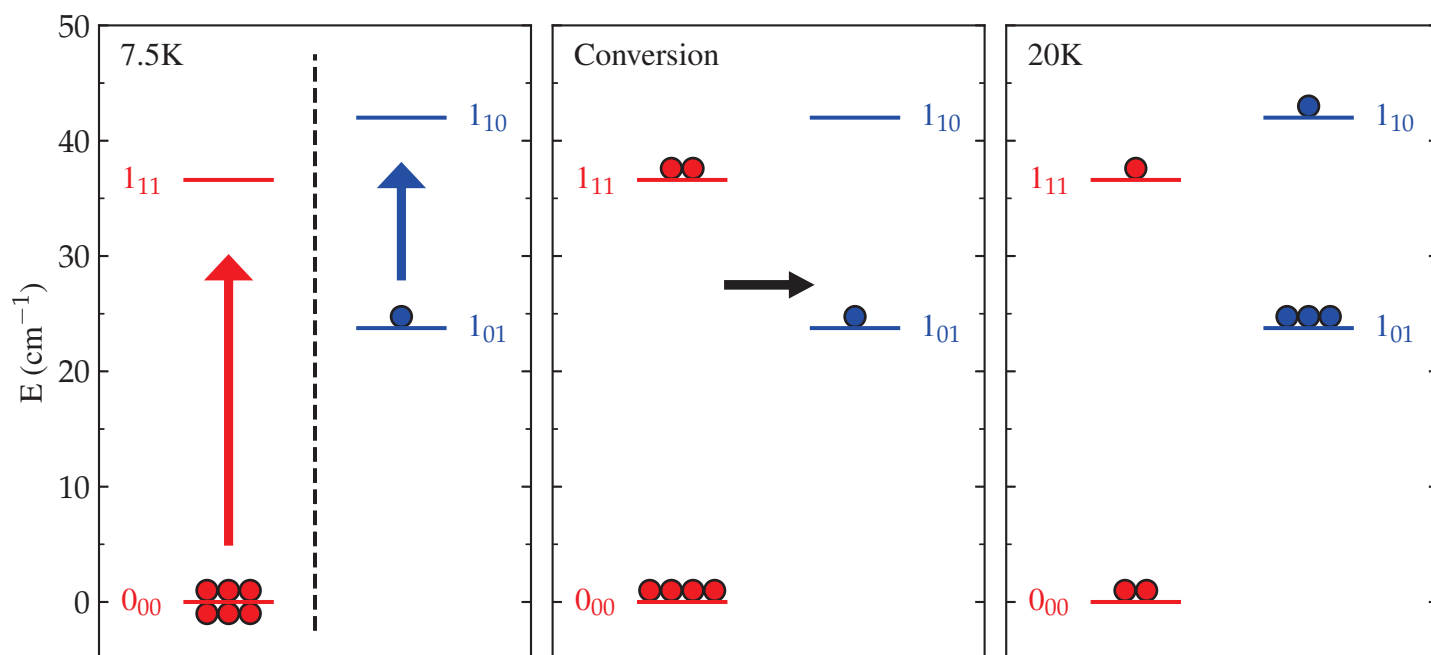


Figure 26 Caricature de l'évolution des populations rotationnelles avant (gauche) pendant (milieu) et après (droite) un recuit de température de 7.5 K \rightarrow 20 K.

Chapitre 3

Spectroscopie de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$

Peu d'informations sur les états rotationnels et vibrationnels sont présentement disponibles pour l'endofullène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Les premières données expérimentales évoquant les états rotationnels ont été rapportées par le groupe de Beduz *et al.* (2012) suivi de Goh *et al.* (2014) et obtenues à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons (DIN) (19, 20). Ces résultats ont préalablement été présentés à la section 1.2.1 au chapitre 1. En comparant les énergies des transitions obtenues avec celles de l'eau en phase gazeuse, les auteurs assignèrent aisément les transitions fondamentales. Les écarts d'énergie des états rotationnels par rapport à la phase gazeuse sont très faibles. Une exception notable est l'apparition d'une levée de dégénérescence du niveau rotationnel fondamental ortho 1_{01} en un sous niveau simplement dégénéré (basse énergie) et un autre qui reste doublement dégénéré (haute énergie) et qui sont séparés d'environ 4 cm^{-1} . La levée de dégénérescence est causée par un bris de symétrie de l'environnement de l'eau. De plus, les fréquences des trois transitions fondamentales rotationnelles ont également été mesurées par spectroscopie infrarouge lointain pulsée dans le régime térahertz¹ (21). Les transitions mesurées sont en accord avec les observations précédentes, et le bon accord avec celles observées en phase gazeuse suggère que la rotation est très peu perturbée sous confinement dans le C_{60} .

Certaines attributions des transitions rapportées par Goh *et al.* en 2014 ont été réassignées en 2016 par Felker et Bačić suite à un calcul quantique 6D des états rotranslationnels (voir section 1.4.1 du chapitre 1) (24). De plus, ces derniers ont évalué la nature de la levée de dégénérescence du niveau ortho 1_{01} en incluant dans leur modèle, soit l'interaction dipolaire entre deux molécules d'eau situées dans des cages adjacentes (52), soit l'interaction quadripolaire électrique entre la molécule d'eau et les douze cages vides à proximité (25, 53). Ils ont conclu que le couplage dipol-

1. *single-cycle terahertz pulses*

laire électrique intermoléculaire était trop faible pour expliquer la levée de la dégénérescence du niveau 1_{01} .

Bien qu'aucun ouvrage scientifique n'a été publié pour rapporter des mesures spectroscopiques dans l'infrarouge moyen, le crédit d'une première tentative d'assignation revient à Anna Shugai *et al.* (32). En 2015, lors d'une conférence de l'APS², une affiche rapportant la première assignation de plusieurs transitions rovibrationnelles a été présentée.

Le présent chapitre présentera l'analyse spectrale des transitions rovibrationnelles de l'eau confinée dans le complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Les spectres à différentes températures seront présentés ainsi qu'une analyse des énergies rotationnelles et vibrationnelles obtenues. La comparaison avec différents modèles théoriques sera également faite. Plusieurs comportements inattendus seront également présentés, observations pouvant élucider les interactions et influences du confinement. Une attention particulière sera portée à la perturbation des énergies rotationnelles et vibrationnelles de l'eau due au confinement ainsi qu'à l'énergie associée à l'excitation du mode de translation.

3.1 Assignation spectrale

La contribution principale de ce mémoire a été l'attribution et l'interprétation des transitions rovibrationnelles mesurées pour le système endofullerène. En se basant sur la méthodologie employée pour l'attribution des transitions de l'eau confinée dans différents environnements (9, 30), la majorité des transitions a été assignée.

Cette méthode repose sur le fait que chaque attribution doit respecter trois conditions :

1. Il y a peu de différences entre les énergies des transitions observées avec celles attendues pour l'eau en phase gazeuse. Comme l'énergie des états rotationnels de l'eau confinée coïncident avec ceux en phase gazeuse (20), il est attendu que ce soit également le cas en spectroscopie rovibrationnelle ;
2. Les intensités des transitions à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température sont régies par la distribution de Boltzmann, les intensités étant proportionnelles à la population de l'état initial ;
3. L'évolution des populations des isomères de spin nucléaire suite à un changement brusque de température est déterminée par la courbe de l'OPR (ratio ortho-para) à l'équilibre thermodynamique. Une trempe de température (haute \rightarrow basse) mène à une conversion des

2. American Physical Society

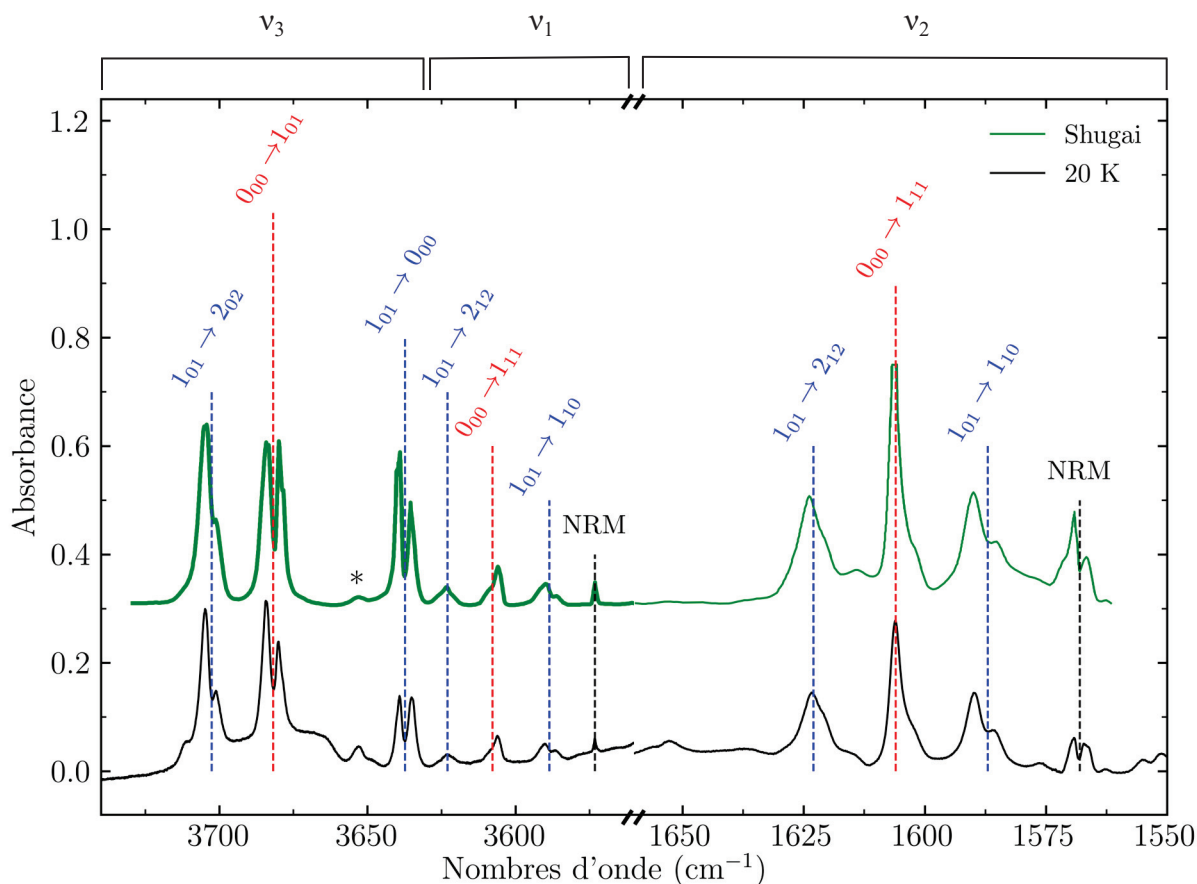


Figure 27 Comparaison des spectres d'un échantillon à 50% de taux de dilution (cet ouvrage) à 20 K avec un échantillon à 5 K possédant un taux de remplissage de 80% tiré de (32). Les transitions étiquetées en rouge sont attribuées à l'isomère de spin para et celles en bleu à l'isomère de spin ortho. NRM : *Non-Rotating monomer*.

isomères ortho vers para tandis qu'un recuit (basse \rightarrow haute) engendre une conversion para vers ortho.

Il est important de noter que l'évolution des transitions vibrationnelles du C_{60} avec la température est différente de celle observée pour l'eau. Les modes vibrationnels du fullerène sont pratiquement instantanément à l'équilibre lors des changements de température comparativement à celles de l'eau qui peuvent évoluer sur une période de plusieurs heures.

Ces critères utilisés pour l'attribution seront nécessaires suite à la comparaison et la critique de l'assignation des spectres proposées par Shugai *et al.* (32). La figure 27 compare le spectre pris à 5 K par Shugai *et al.* avec le spectre à l'équilibre pris à 20 K de cet ouvrage. L'assignation indiquée est celle proposée dans l'affiche. Elle indique le changement d'état rotationnel initial et final ($J_{K_a K_c}^{\text{initial}} \rightarrow J_{K_a K_c}^{\text{final}}$) qu'accompagne la transition vibrationnelle.

Les spectres affichés sont des mesures d'absorbance ($A = -\log_{10}(I/I_0)$). Un signal positif indique que l'échantillon mesuré (I) possède une intensité moindre que le spectre de référence (I_0), dans le cas ici présent l'échantillon à 300 K, due à l'absorption par les excitations rovibrationnelles au sein de l'échantillon.

Une différence flagrante est observée en comparant la température des spectres acquis. Les auteurs rapportent une température de 5 K. À cette température, à l'équilibre thermodynamique, seulement l'état rotationnel fondamental 0_{00} est suffisamment peuplé pour être impliqué dans les transitions (voir figure 9). Malgré les légères différences dans les concentrations des molécules d'eau dans les cages, soit de 50% dans cet ouvrage et 80% pour les spectres de Shugai *et al.*, une meilleure comparaison est obtenue en considérant le spectre à l'équilibre de 20 K de ce mémoire (figure 27) au lieu de celui à 5 K (figure 28 et 29). À 20 K, une population significative de l'isomère ortho existe et des transitions chaudes sont attendues. De plus, une transition qui sera par la suite attribuée à la transition chaude $1_{10} \rightarrow 1_{11}$ est perceptible vers 3650 cm^{-1} , identifiée par l'astérisque * sur le spectre de Shugai, et qui n'est pas assignée par l'auteure. Cette particularité peut être due au fait que la température rapportée par le groupe de recherche est erronée de plusieurs Kelvin ou bien que le spectre n'est pas à l'équilibre thermodynamique à 5 K.

Outre ce décalage de température, l'assignation des transitions semble satisfaisante. L'énergie des transitions mesurées ainsi que les largeurs et structures fines observées dans cet ouvrage sont identiques à celles rapportées par Shugai *et al.* dans leur affiche (32).

En exploitant différentes températures, il est possible d'assigner plusieurs transitions supplémentaires. En effet, 10 transitions supplémentaires ont pu être assignées avec certitude sur l'ensemble de la plage de fréquence considérée en plus des 11 transitions déjà assignées par Shugai *et al.*. La figure 28 et la figure 29 montrent l'assignation complète des transitions observées sur une plus grande plage de fréquences dans les modes de vibration ν_2 et $\nu_1-\nu_3$, respectivement.

En comparant les spectres aux différentes températures entre 5 K et 60 K, il est observé qualitativement que l'intensité des transitions à l'équilibre thermodynamique est correctement décrite par la distribution de Boltzmann (condition #2). L'intensité des transitions impliquant l'état initial 0_{00} est maximale à basse température et diminue en intensité lorsque la température est augmentée. Les transitions chaudes impliquant les niveaux initiaux 1_{10} et 1_{11} sont perceptibles seulement à haute température ($T > 10 \text{ K}$). Un suivi de l'évolution des populations des quatre premiers états rotationnels pour H_2O en phase gazeuse en fonction de la température a été préalablement présenté à la figure 6 au chapitre 1. Une présentation complète de toutes les températures d'équilibre pour lesquelles des spectres de l'échantillon ont été obtenus est disponible à l'annexe A, figure 52, pour chacune des plages de fréquence d'intérêt. Par ailleurs, l'étude des spectres durant les conversions

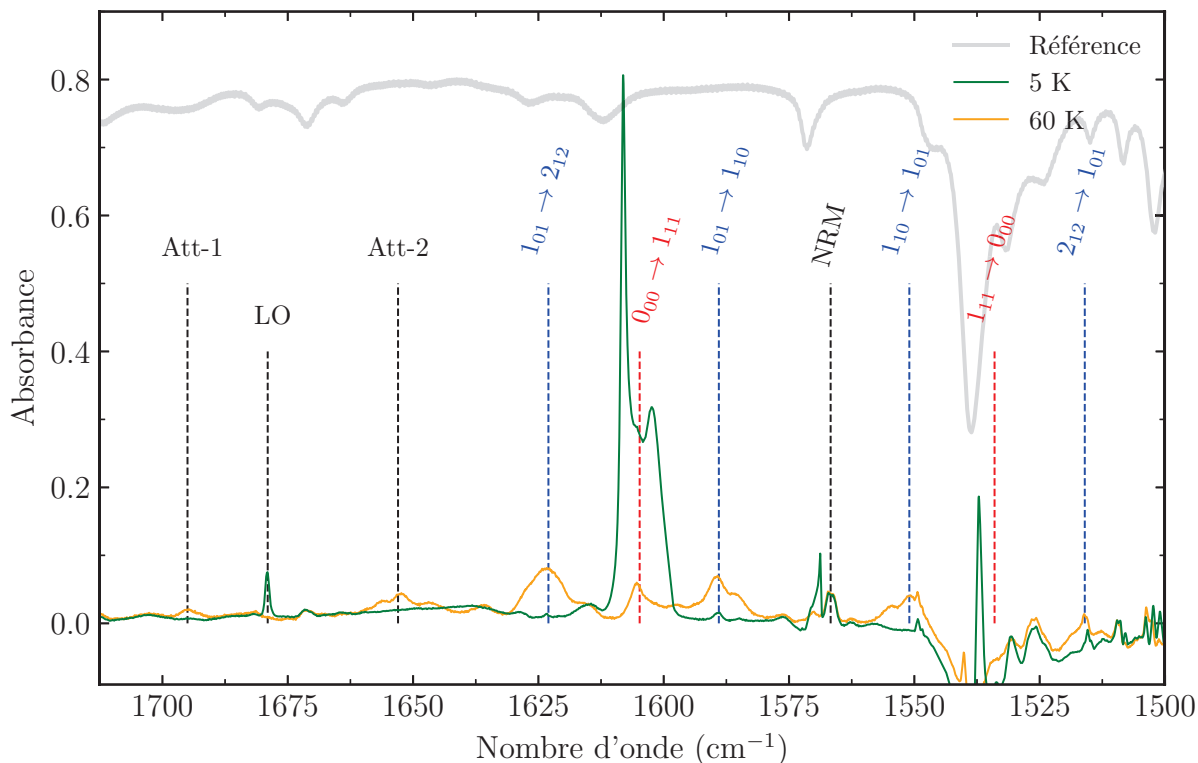


Figure 28 Spectres d'absorbances dans ν_2 d'un échantillon $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à 50 % de taux de remplissage des cages. Les transitions étiquetées en rouge sont attribuées à l'isomère de spin para et celles en bleu à l'isomère de spin ortho. Att : Attribution proposée (voir texte). LO : *Local Oscillator*. NRM : *Non-Rotating monomer*.

des isomères de spin nucléaire a confirmé l'état de spin de chaque transition (condition #3).

Il est primordial de comparer les fréquences des transitions rovibrationnelles mesurées avec celles obtenues pour l'eau en phase gazeuse (condition #1). Comme la structure rotationnelle est peu perturbée, basée sur les résultats obtenus en DIN³ et FIR⁴, il devrait y avoir une bonne correspondance entre les transitions rovibrationnelles en phase gazeuse et celles observées pour $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Or, un grand déplacement des fréquences vers le rouge⁵ est observé. Il s'en suit que, pour chaque mode de vibration, toutes les transitions rovibrationnelles sont décalées par une valeur spécifique à chacun des modes vibrationnels (voir tableau 9, section 3.2).

Par ailleurs, plusieurs transitions ne peuvent être résolues en raison de la superposition avec les vibrations du C_{60} ou avec d'autres transitions rovibrationnelles. De plus, la largeur des transitions et leur structure fine compliquent l'analyse spectrale. Il est attendu que pour des molécules isolées

3. Diffusion inélastique de neutrons

4. *Far-Infrared* : Infrarouge lointain

5. Déplacement vers les basses fréquences : bathochrome (*Redshift*)

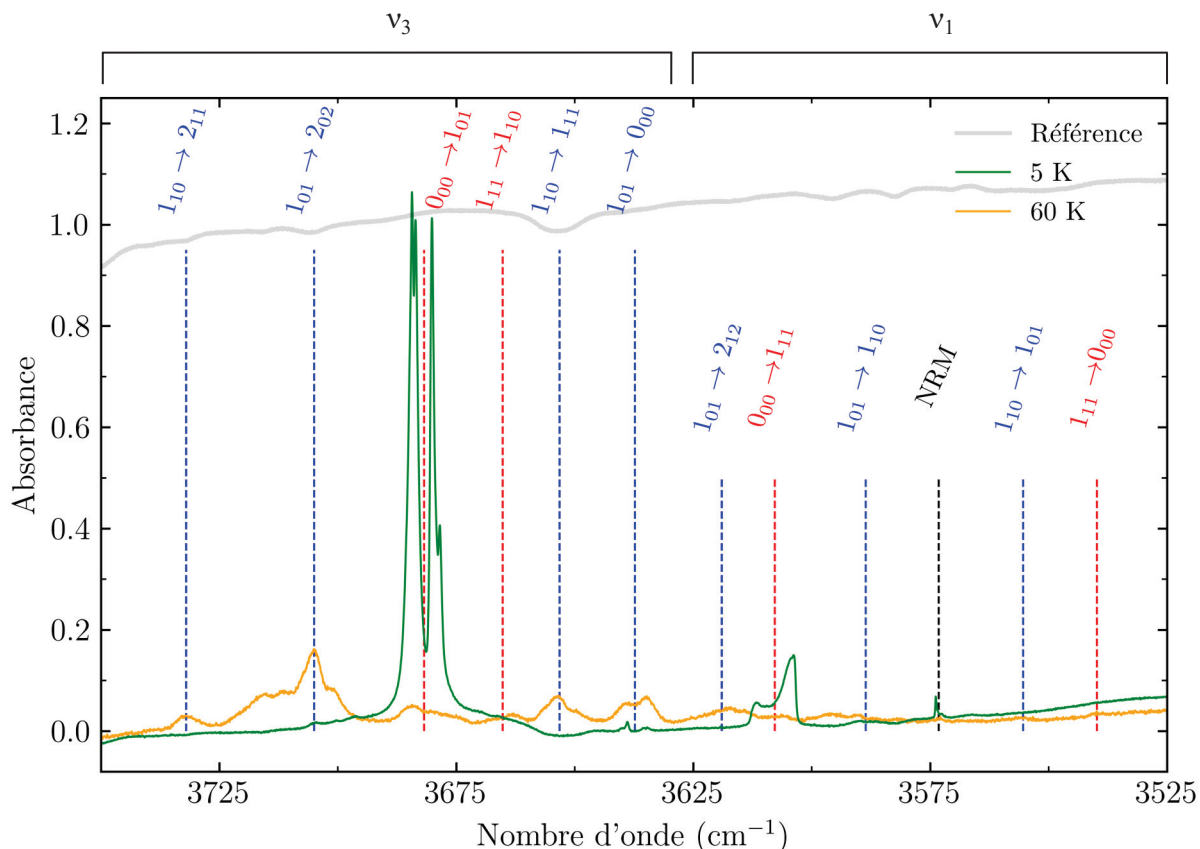


Figure 29 Spectres d'absorbances dans $\nu_3\text{-}\nu_1$ d'un échantillon $\text{H}_2\text{O@C}_{60}$ à 50 % de taux de remplissage des cages. Les transitions étiquetées en rouge sont attribuées à l'isomère de spin para et celles en bleu à l'isomère ortho. NRM : *Non-Rotating monomer*.

et sans interactions, les transitions soient très fines, c'est-à-dire que l'état excité possède un long temps de vie. Par exemple, pour l'eau en phase gazeuse, les largeurs à mi-hauteur des transitions sont de l'ordre du centième de nombre d'onde. Dans le cas de $\text{H}_2\text{O@C}_{60}$, les largeurs des transitions sont souvent de l'ordre de 10 cm^{-1} comme indiqué par la fréquence minimale et maximale aux tableaux 12, 13 et 14. Plusieurs transitions semblent avoir une structure dédoublée possible-ment due à un bris de symétrie de l'environnement. La compréhension de ces phénomènes par les modèles présentés à la section 1.4 du chapitre 1 permet de révéler et de comprendre le rôle des interactions intra- et inter-moléculaires en jeu. Ils seront présentés et discutés au cours de ce chapitre.

Il a été mentionné que les transitions mesurées dans ce travail coïncident bien avec celles attendues pour l'eau en phase gazeuse lorsqu'un décalage des niveaux vibrationnels est appliqué. Les décalages sont discutés dans la prochaine section. De plus, trois types de transitions, ou plages de fréquences, seront analysés en détail dans les prochaines sections dans le but d'élucider les interac-

Tableau 9 Comparaison des énergies vibrationnelles de la molécule d'eau en phase gazeuse et confinée dans l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Les déplacements des fréquences de vibration fondamentale de l'eau dans différentes matrices de gas rare par rapport à la phase gazeuse sont également rapportés (30). Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} .

Vibration	Gaz (49)	$\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$	$\Delta\nu@\text{C}_{60}$	$\Delta\nu@\text{Ar}$	$\Delta\nu@\text{Kr}$
ν_1	3657.1	3573 ± 4	-84	-19	-30
ν_2	1594.7	1570 ± 2	-25	-6	-8
ν_3	3755.9	3659 ± 2	-97	-23	-32

tions molécule hôte@environnement. Il s'agit 1) d'une transition associée à la vibration pure dans ν_1 et ν_2 (section 3.2.1), le NRM (*Non-rotating monomer*), 2) d'un mode de translation frustrée, l'oscillateur local LO (*Local Oscillator*) (section 3.4), 3) d'une proposition pour l'attribution des transitions Att-1 et Att-2 dans ν_2 (section 3.5) et 4) d'une analyse des profils spectraux (section 3.6).

3.2 États vibrationnels

L'attribution des transitions rovibrationnelles, $\nu(J_{K_a K_c} \rightarrow J'_{K'_a K'_c})$, permet d'obtenir à la fois de l'information sur les états rotationnels ($E(J_{K_a K_c})$), mais également sur les états vibrationnels (ν_i). En première approximation, il est possible de séparer chaque contribution individuelle en considérant qu'il n'y a aucun couplage entre les deux degrés de liberté en négligeant notamment les effets découlant de la distorsion centrifuge, de la force de Coriolis et de l'anharmonicité du potentiel vibrationnel intramoléculaire :

$$\nu(J_{K_a K_c} \rightarrow J'_{K'_a K'_c}) = \nu_i + (E(J'_{K'_a K'_c}) - E(J_{K_a K_c})) \quad [3.1]$$

Plusieurs techniques différentes peuvent être employées afin d'évaluer la fréquence de vibration intramoléculaire (ν_i). Il sera vu dans la prochaine sous-section que des transitions de vibration pure étiquetées NRM sont observées dans ν_1 et ν_2 . Il est donc possible de prendre directement cette énergie comme énergie de vibration pure. Dans le cas du mode de vibration ν_3 , pour lequel cette transition est absente, les énergies des transitions rotationnelles mesurées par DIN peuvent être soustraites des transitions rovibrationnelles rapportées dans ce mémoire aux tableaux 12, 13 et 14. Dans ce cas-ci, il est nécessaire de supposer que la structure rotationnelle dans l'état vibrationnellement excité est identique à celle dans l'état vibrationnel fondamental. Le décalage vibrationnel peut également être obtenu en superposant le spectre des transitions mesurées de l'eau en phase

gazeuse à celui du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ (voir figure 52 à l'annexe A). En déplaçant les spectres, il est possible de bien superposer les transitions fondamentales. Une dernière méthode serait de prendre deux transitions impliquant les mêmes états, par exemple $1_{10} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{11} \rightarrow 1_{10}$ dans ν_3 , et d'effectuer la moyenne des énergies. La difficulté réside dans l'évaluation des énergies des transitions rovibrationnelles puisque, comme il a été montré aux figures 28 et 29, les raies sont très larges et possèdent une structure fine compliquée.

En utilisant le barycentre, c'est-à-dire la moyenne de l'énergie pondérée par l'intensité, en tant qu'énergie associée à la transition rovibrationnelle et en soustrayant l'énergie rotationnelle obtenue en diffusion inélastique des neutrons (20), il est possible d'extraire les énergies vibrationnelles rapportées dans le tableau 9. En fait, l'énergie rapportée pour la vibration est la moyenne des énergies obtenues pour chacune des transitions dans le mode respectif. Pour les modes de vibrations ν_1 , ν_2 et ν_3 , les décalages sont respectivement de -84, -25 et -97 cm^{-1} comparativement à la phase gazeuse. Les fréquences de vibrations de l'eau subissent un grand décalage vers le rouge lorsque celle-ci est confinée dans le fullerène comparativement à la phase gazeuse.

Dès les années 60, un modèle est proposé pour tenter d'expliquer les décalages énergétiques des modes de vibration des molécules diatomiques (HCl , DCI , HBr et CO) dans différentes matrices (Ar , Kr , Xe) (36). Il prend en considération les forces de dispersion, d'induction et de répulsion de la molécule hôte avec son environnement. Selon ce modèle, les forces de dispersion et d'induction résultent en un déplacement vers le rouge de la fréquence de vibration tandis que celle de répulsion, un décalage vers le bleu. Plus le terme d'interaction ϵ , et plus la longueur caractéristique σ , utilisés dans la construction du potentiel de LJ 6-12 sont grands, plus les termes de dispersion, d'induction et de répulsion augmentent. Il en résulte que pour HCl dans des matrices d' Ar , de Kr et de Xe , l'effet cumulatif des contributions se traduit par un déplacement vers le bleu. Comme pour les molécules diatomiques, la vibration de l'eau est représentée par un modèle d'oscillateurs harmoniques couplés pour chacun des liens. Les interactions $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{60}$ influencent donc la constante de force k lors du calcul de la fréquence vibrationnelle ($\nu = \frac{1}{2\pi}(\frac{k}{m})^{1/2}$). Il s'en suit que, selon nos observations pour le fullerène, les forces de dispersion et d'induction sont dominantes résultant en un déplacement net vers le rouge.

Des calculs de fréquences vibrationnelles ont été effectués par l'auteur à l'aide du programme *Gaussian 09* pour $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ ⁶. Il fut observé qu'une augmentation de la longueur des liens OH résulte en une augmentation de la fréquence du mode de cisaillement ν_2 et une diminution de l'énergie des modes d'étirement ν_1 et ν_3 . Il existe seulement une très faible dépendance orientationnelle des deux derniers modes. Par contre, un déplacement bathochrome est observé pour le

6. Hartree-Fock B3LYP/6-31+g(d,p)

mode de cisaillement lorsque l'angle HOH est augmenté. Afin de respecter les observations expérimentales, il faudrait une élongation des liens OH expliquant le déplacement de la fréquence des modes d'étirement ν_1 et ν_3 vers le rouge et, une augmentation de l'angle HOH résultant en une diminution de la fréquence du mode de cisaillement supérieure à l'augmentation due à l'élongation OH, comparativement à la phase gazeuse. Par contre, un tel changement structural a, comme mentionné à la section 1.1.4, un impact direct sur l'énergie des niveaux rotationnelles. Or, comme il a été montré par les mesures de diffusion inélastique des neutrons (20), ces niveaux sont très peu perturbés. Il est donc peu probable qu'un changement structural soit responsable des décalages vibrationnels.

Un décalage vers le rouge, mais de moindre magnitude, a également été mesuré pour l'eau confinée dans des matrices d'argon ou de krypton (voir tableau 9). Il semble alors que plus la molécule est confinée, c'est-à-dire mise sous un confinement plus sévère caractérisé par une valeur de k plus grande, plus important est le décalage de la fréquence de vibration. Les décalages mesurés pour les systèmes $H_2@C_{60}$ et $HF@C_{60}$ montrent également ce décalage vers le rouge (voir section 3.7).

3.2.1 Non-rotating monomer

Aux figures 27, 28 et 29, dans ν_1 et ν_2 , une transition a été attribuée à la vibration pure NRM (*Non-Rotating Monomer*). Or, cette transition est interdite pour l'eau en phase gazeuse due aux règles de conservation de moment angulaire. En spectroscopie rovibrationnelle, cette transition correspond à la branche Q, le centre de la bande (*band center*). Quelques exceptions à la règle qui interdit les transitions $\Delta J = 0$ entre les mêmes états rotationnels lorsque $\Delta \nu \neq 0$ existent : c'est le cas de l'oxide nitrique où le moment angulaire électronique dans l'état fondamental électronique $^2\Pi$ permet les transitions $\Delta J = 0$ (75). Par contre, il a été proposé que cette transition pour l'eau confinée dans les matrices de gaz rares soit attribuée à des molécules d'eau pour lesquelles la rotation est bloquée suite à une interaction avec la matrice ou une interaction dipôle-dipôle assez faible entre deux molécules pour ne pas causer la formation d'un pont hydrogène dans un dimère (13, 76). La présence d'impuretés (N_2 ou CO_2) induit également des transitions supplémentaires près de la région de la vibration pure, mais les décalages des transitions indiquent une interaction de pont hydrogène avec les impuretés (14). Les raies NRM ont cependant la caractéristique d'augmenter en intensité réversiblement lorsque la température est diminuée (77).

En consultant les tableaux 12 et 13, cette dépendance en température de la bande NRM est bel et bien respectée pour le système $H_2O@C_{60}$ pour les modes de vibrations symétriques, ν_1 et ν_2 , alors qu'aucune transition NRM n'est perceptible dans le mode d'étirement asymétrique ν_3 , comme c'est

également le cas dans les matrices de gaz rare (30). De plus, une étude en concentration présentée à la section 3.6.1 permet l'interprétation de ces transitions. Brièvement, la figure 36 montre que l'intensité de la raie vers 1566.5 cm^{-1} (NRM) est indépendante de la concentration tandis que celle à haute fréquence, vers 1569 cm^{-1} , attribuée à une molécule d'eau agissant comme accepteur de pont d'accepteur, disparaît lorsque le taux de dilution est augmenté (absente à 1% et 10% de taux de remplissage). Les interactions eau-cage et eau-eau pourraient alors être respectivement responsables de la gêne de rotation causant ces deux transitions. Il est également important de mentionner que la présence de la bande NRM a également été rapportée pour d'autres systèmes endohédraux ($X@C_{60}$, $X = H_2$ (78), HF (17)). La déformation de la cage, le champ cristallin, le bris de symétrie dû à l'effet Jahn-Teller ou l'abondance naturelle d'isotopes du carbone sont mis en avant comme causes possibles de cette transition.

Plus de détails sur ces systèmes et sur le confinement dans les matrices de gaz rares sont donnés à la section 3.7.

3.3 États rotationnels

Il a été vu au chapitre 1 comment la topologie du potentiel de confinement affecte l'énergie des états rotranslationnels et permet de déterminer les interactions en jeu, par exemple par le couplage rotation-translation, mais également pour déterminer comment la structure énergétique des molécules fournit de l'information sur la dynamique rotranslationnelle en confinement. La section 1.1.4 a permis de montrer que les distances interatomiques O-H et l'angle intramoléculaire $\angle \text{HOH}$ ont une influence directe sur les constantes rotationnelles et donc, sur les énergies des états rotationnels. De plus, le déplacement du centre de rotation de la molécule (\vec{dci}) dû au confinement a également un impact sur les énergies des niveaux rotranslationnels. Finalement, l'analyse de la structure fine des transitions, issue en partie de la multiplicité des états d'énergie, permet d'élucider les interactions intra- et inter-moléculaires en jeu.

Tableau 10 Énergies des trois premiers états rotationnels de l'eau en phase gazeuse (49) et confinée dans une matrice d'argon (9) dans l'état vibrationnel fondamental ν_0 et les états vibrationnellement excités ν_1 , ν_2 et ν_3 (49). Les énergies sont données en cm^{-1} .

	Phase gazeuse				@Argon			
État	ν_0	ν_1	ν_2	ν_3	ν_0	ν_1	ν_2	ν_3
1_{01}	21.9	21.9	21.8	23.4	23.8	23.8	23.4	23.6
1_{11}	32.3	31.3	34.4	29.4	37.1	40.2	36.2	35.8
1_{10}	37.9	37.2	40.5	38.3	42.4	45.8	41.4	40.1

Tableau 11 Énergie des niveaux rotationnels de l'eau en phase gazeuse, du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ issue des calculs quantiques, issue des résultats de DIN (Diffusion Inélastique des Neutrons) et extraite en soustrayant l'énergie vibrationnelle des transitions rapportées dans ce travail. Les énergies sont données en cm^{-1} . * Levée de dégénérescence causée par l'interaction quadrupolaire électrique du niveau 1_{01} .

État rotationnel ($J_{K_a K_c}$)	Gaz (49)	Théorique (25)	DIN (20)	Ce travail
1_{01}	23.79	21.02-25.24*	$20.2-24.4 \pm 0.4$ $18.6-23.4 \pm 0.8$ (19)	23 ± 1
1_{11}	37.14	36.61	37.1 ± 1.2	35 ± 2
1_{10}	42.37	41.94	-	40 ± 2
2_{02}	70.09	69.89	69.15 ± 0.8	67 ± 3
2_{12}	79.5	78.72	74.2 ± 0.4	77 ± 2
2_{11}	95.18	94.71	-	-
2_{21}	134.9	132.67	133.9 ± 0.8	162 ± 4 (Att-1 et Att-2)
2_{20}	136.16	133.95	133.8 ± 1.2	162 ± 3 (Att-1)
LO	-	172.67	-	109 ± 5

Il a été vu aux sections précédentes que l'attribution des transitions rovibrationnelles, $\nu_i(J_{K_a K_c} \rightarrow J'_{K'_a K'_c})$, permet d'obtenir à la fois de l'information sur l'énergie des états rotationnels ($E(J_{K_a K_c})$), mais également sur celle des états vibrationnels (ν_j) à partir de l'équation 3.1. Pour déterminer les énergies rotationnelles à partir des spectres dans l'infrarouge moyen, il suffit de soustraire l'énergie vibrationnelle aux transitions rovibrationnelles. Plusieurs méthodes d'évaluation de la fréquence de vibration ont été proposées précédemment.

Parmi celles-ci, la soustraction de l'énergie des états rotationnels déterminée par DIN aux transitions rovibrationnelles rapportées aux tableau 12, 13 et 14 a été employée par l'auteur, la difficulté résidant dans l'évaluation de l'énergie rovibrationnelle compte tenu des profils de raie (voir section 3.6). Ces tableaux récapitulent toutes les transitions résolues dans les trois modes de vibrations en indiquant le barycentre, le minimum et le maximum, en nombre d'onde, de la transition et une série de spectres représentatifs. En effectuant cette méthode d'extraction d'énergie rotationnelle à partir des transitions rovibrationnelles obtenues pour l'eau en phase gazeuse ou confinée dans une matrice d'argon (tableau 10), il est possible de voir que la structure rotationnelle pour les trois premiers états ne diffère au maximum que de 3 cm^{-1} entre les modes de vibrations excités et le mode de vibration fondamental représentant la rotation pure. L'hypothèse stipulant que la structure rotationnelle dans les modes excités de vibration est peu perturbée semble valide à ce niveau de précision.

Tableau 12 Transitions rovibrationnelles observées pour l’endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans ν_2 à 50% de taux de remplissage. Le quanta vibrationnel ν_2 de l’eau en phase gazeuse est de 1594.7 cm^{-1} (49). NRM = *Non-Rotating Monomer*. Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} . L’incertitude du barycentre correspond à l’écart-type σ calculé selon les différentes températures. Le profil des transitions aux températures d’équilibre est représenté selon un code de couleurs rouge = haute température et bleu = basse température.

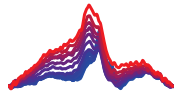
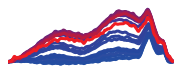
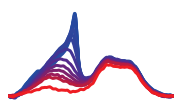
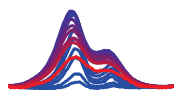
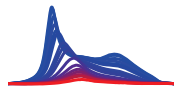

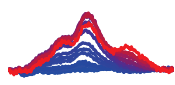
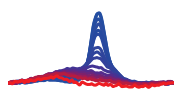
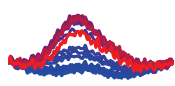
Transition	Isomère	Gaz (57)	Barycentre	Min-Max	Raie
$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	ortho	1539.1	1515.8 ± 0.3	1511-1521	
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	ortho	1576.2	1553.5 ± 0.9	1548-1558	
NRM	-	-	1572.8 (5K)	1568-1572	
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	ortho	1616.7	1588.6 ± 0.2	1580.0-1596.8	
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	para	1635.0	1605.1 (5K)	1598-1611	
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	ortho	1653.3	1623.4 ± 0.3	1615-1632	
Att-2	ortho/para	-	1653.4 ± 0.5	1642- 1662	
LO	para/ortho	-	1680.2 ± 0.8	1677-1683	
Att-1	ortho/para	-	1694.9 ± 0.1	1688-1699	

Tableau 13 Transitions rovibrationnelles observées pour l’endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans ν_1 à 50% de taux de remplissage. Le quanta vibrationnel ν_1 de l’eau en phase gazeuse est de 3657.1 cm^{-1} (49). NRM = *Non-Rotating Monomer*. Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} . L’incertitude du barycentre correspond à l’écart-type σ calculé selon les différentes températures. Le profil des transitions aux températures d’équilibre est représenté selon un code de couleurs rouge = haute température et bleu = basse température.

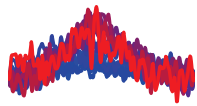
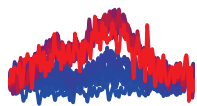
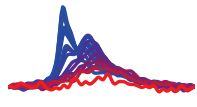
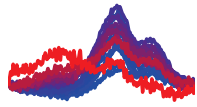
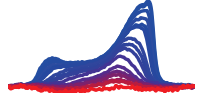
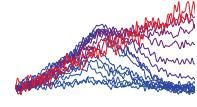
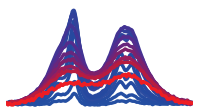
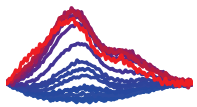
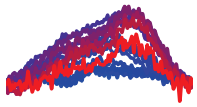
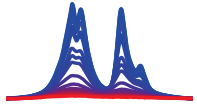
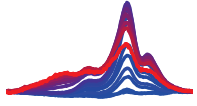
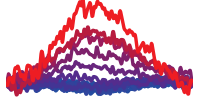
Transition	Isomère	Gaz (57)	Barycentre	Min-Max	Raie
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	para	3619.9	3540.4 ± 0.7	3535-3544	
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	ortho	3638.1	3557.2 ± 0.8	3552-3563	
NRM	-	-	3573.6 ± 0.6	3571-3575	
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	ortho	3674.7	3589 ± 1	3582-3601	
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	para	3693.3	3607 ± 3	3602-3613	
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	ortho	3711.1	3623.8 ± 0.3	3618-3628	

Tableau 14 Transitions rovibrationnelles observées pour l’endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans ν_3 à 50% de taux de remplissage. Le quanta vibrationnel ν_3 de l’eau en phase gazeuse est de 3755.9 cm^{-1} (49). NRM = *Non-Rotating Monomer*. Toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1} . L’incertitude du barycentre correspond à l’écart-type σ calculé selon les différentes températures. Le profil des transitions aux températures d’équilibre est représenté selon un code de couleurs rouge = haute température et bleu = basse température. L’attribution de la transition indiquée par le symbol ? est incertaine.

Transition	Isomère	Gaz (57)	Barycentre	Min-Max	Raie
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	ortho	3732.1	3636.9 ± 0.9	3630-3644	
$1_{10} \rightarrow 1_{11}$	ortho	3749.3	3652.5 ± 0.5	3644-3658	
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	para	3759.8	3664.8 ± 0.6	3659-3672	
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	para	3779.5	3682.5 ± 0.1	3674-3690	
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	ortho	3801.4	3703 ± 2	3694-3716	
$1_{10} \rightarrow 2_{11} (?)$	ortho	3807.0	3732.3 ± 0.3	3727-3737	

En utilisant le barycentre des raies comme l’énergie associée aux transitions rovibrationnelles et en soustrayant l’énergie des états vibrationnels rapportée au tableau 9, il est ainsi possible d’extraire les énergies rotationnelles (voir tableau 11). L’incertitude correspond à l’écart-type calculé à partir des différentes température. Outre les niveaux 2_{21} , 2_{20} (section 3.5) et LO (section 3.4), les énergies extraites coïncident assez bien avec les mesures de diffusion inélastique des neutrons et les celles issues des calculs théoriques.

3.4 Mode LO

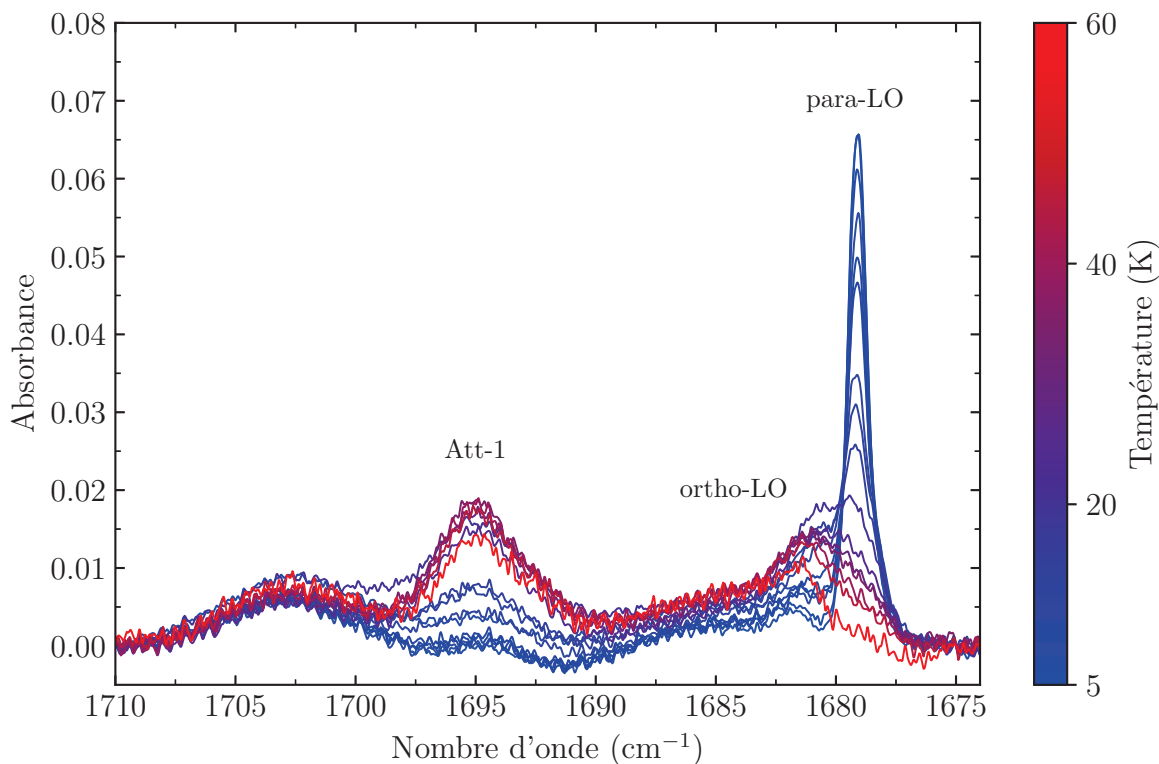


Figure 30 Transitions inconnues en phase gazeuse dans ν_2 pour l'échantillon à 50% de taux de remplissage en fonction de la température. LO = Oscillateur Local (*Local Oscillator*).

Il a été vu aux sections précédentes qu'il existe globalement une bonne correspondance entre les transitions mesurées dans $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ et celles observées en phase gazeuse en considérant le décalage important des fréquences vibrationnelles (condition #1).

En revanche, une région spectrale dont l'attribution est difficile à effectuer par comparaison avec la phase gazeuse est la région autour de 1680 cm^{-1} . Un agrandissement de la transition est présenté à la figure 30. Une transition avec une intensité maximale à très basse température est observée avec un épaulement à haute fréquence possédant une dépendance différente avec la température lors des analyses de l'échantillon à 50% de taux de remplissage. L'intensité de l'épaulement est nulle à très basse température, augmente puis rediminue en augmentant la température jusqu'à 60 K.

Comme la molécule d'eau est confinée, il est attendu que sa translation soit quantifiée. En 2004, dans un article publié par l'unique Mr. Michaut, la première attribution d'une transition associée au couplage rotation-translation est proposée pour l'eau confinée dans l'argon (13). En se basant sur

Tableau 15 Énergie calculée via différentes méthodes pour le premier mode translationnel LO de l'eau confinée dans le fullerène C₆₀.

Méthode	Énergie LO (cm ⁻¹)
LJ 6-12	174.2
Quantique 6D (25)	172.7
DFT (79)	133-161
DF-MP2	107
Expérimentale	109

l'attribution de Redington et Milligan (7, 8), Michaut *et al.* assignent des bandes à très basses températures dans ν_2 aux transitions $0_{00};00 \rightarrow 0_{00};01$ et $1_{01};00 \rightarrow 1_{01};01$ ($J_{k_a k_c};nl$), impliquant une excitation d'un état rotationnel et translationnel. L'observation de ces transitions seulement dans le mode de cisaillement est également rapportée dans d'autres ouvrages (9, 30). A priori, comme la translation de la molécule d'eau confinée n'affecte pas son moment dipolaire, ces transitions proposées auparavant devraient être interdites. Par contre, lors des calculs *ab initio* du HF confiné dans le C₆₀, le déplacement de la molécule dans la cage module le dipôle du complexe HF@C₆₀ (46). Les interactions électroniques avec la cage permettent alors un changement du moment dipolaire lors de la translation de la molécule piégée et permettent donc à ce mode d'être actif en infrarouge. De plus, lorsque les états rotationnels sont couplés aux états translationnels ($dci \neq 0$), le déplacement de la molécule confinée, par exemple dans l'Ar ou dans le C₆₀, est accompagné d'une rotation. Or, il est cru que cette rotation permette aussi d'activer la transition puisque le dipôle est réorienté dû au couplage rotation-translation (40). Le fait de ne pas mesurer de transition LO dans les modes vibrationnels d'étirement ν_1 et ν_3 dans les matrices de gaz rares peut être attribué à un moins bon couplage rotranslationnel entre les états translationnels et rovibrationnels (13).

En supposant que la raie à 1679 cm⁻¹ est une superposition des deux transitions fondamentales impliquant un quanta de translation (i.e., $0_{00} \rightarrow 0_{00};01$ et $1_{01} \rightarrow 1_{01};01$), il est possible de situer le premier niveau LO à 109 cm⁻¹ au dessus du niveau 0_{00} . En comparant cette énergie aux différents modèles proposés pour H₂O@C₆₀ dans le tableau 15, il est possible de voir une bonne correspondance avec les calculs DF-MP2⁷ fournis gracieusement par Dre Yulia Kalugina. En fait, la même méthode de calcul *ab initio* a également été utilisée pour le système H₂O@Ar (voir figure 51 à l'annexe A. L'énergie du mode LO obtenue par DF-MP2 est de 67 cm⁻¹ ce qui correspond précisément à celle mesurée expérimentalement de 67.3 cm⁻¹ (9) confirmant ainsi la validité de cette méthode de calcul.

En considérant que l'énergie de la transition à 1679 cm⁻¹ est prédite correctement par les calculs

7. Density-Fitted 2nd Ordre Møller-Plesset Perturbation Theory

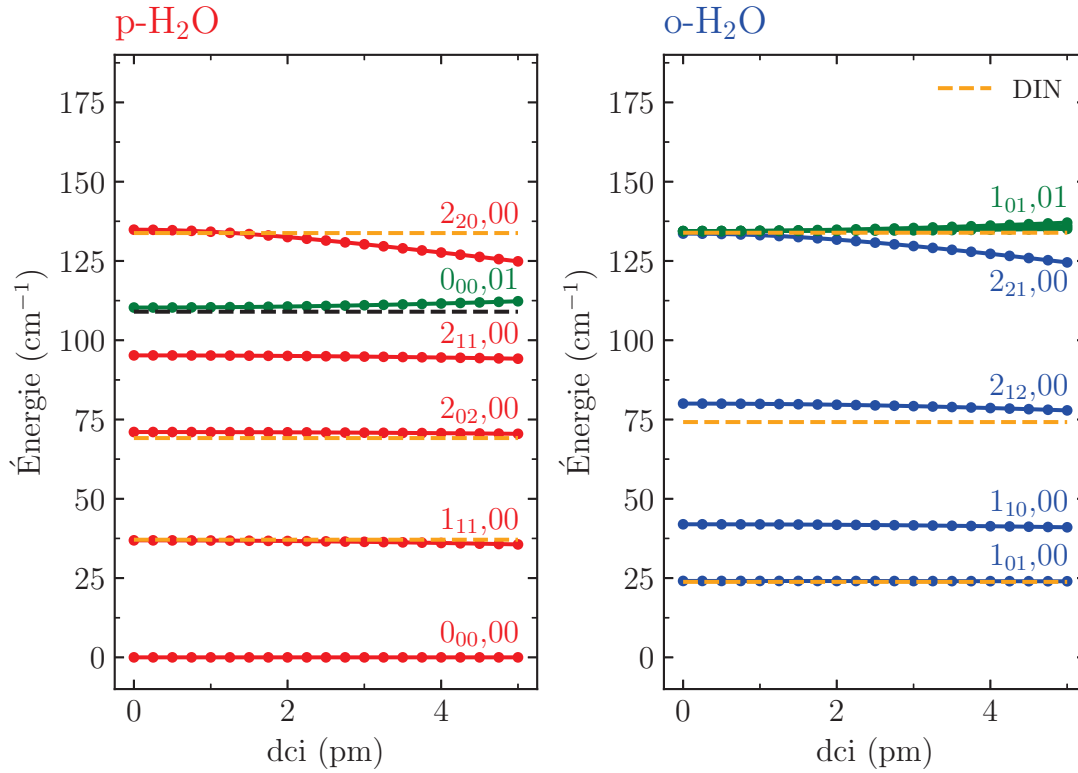


Figure 31 Énergie des états rotationnels ($J < 3$) avec $k = 13 \text{ J.m}^{-2}$ en fonction de dcj. La notation est : $J_{k_a k_c, nl}$. Les traits oranges indiquent l'énergie mesurée par diffusion inélastique des neutrons et celui en noir l'énergie translationnelle proposée dans ce travail (voir tableau 6) (25). Les courbes en vert sont les états translationnels tandis que celles en rouge et en bleu indiquent respectivement les états rotationnels attribués aux isomères para et ortho.

ab initio DF-MP2, et du fait que la transition doit obligatoirement débiter du niveau para 0_{00} en raison de sa dépendance en température, il semble fort plausible que cette transition soit associée à l'excitation du mode de translation. En fait, comme indiqué à la figure 30, la transition est une superposition d'une composante ortho à plus haute fréquence (i.e. 1679 cm^{-1}) et d'une composante para à basse fréquence (i.e. 1681 cm^{-1}). Les transitions associées sont attribuées respectivement à $1_{01};00 \rightarrow 1_{01};01$ et $0_{00};00 \rightarrow 0_{00};01$. L'évolution de l'intensité de la transition pendant une expérience de conversion suit approximativement l'évolution de la transition para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ ce qui soutient fortement cette interprétation. Les calculs théoriques quantique 6D suggèrent, quant à eux, que ce niveau se situe à 172.7 cm^{-1} au dessus du niveau para fondamentale (25).

Afin de critiquer les calculs du modèle quantique 6D de Felker et Bačić (24), il est nécessaire de retourner aux mesures de diffusion inélastique des neutrons rapportées par Goh *et al.* à la figure 32. Les théoriciens confirment leur modèle en assignant la raie vers 23 meV (185 cm^{-1}) à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01};01$ (24). Or, en regardant attentivement l'évolution de l'intensité de la raie suite à une

trempe à 1.6 K, cette dernière a clairement comme état de départ un état ortho, soit forcément le niveau 1_{01} . Rappelons que suite à un refroidissement à 1.6 K, l'OPR tend vers 0 et donc, la conversion des isomères de spin devrait procéder de ortho \rightarrow para lors d'une trempe de température. En considérant plutôt une énergie $\nu_{LO} = 109 \text{ cm}^{-1}$, la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01};01$ mentionnée auparavant serait située à environ 16.4 meV (132 cm^{-1}). De plus, la raie à 13.5 meV (109 cm^{-1}) pourrait ainsi correspondre à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{01};01$. Notons que cette énergie correspond également à la transition $0_{00} \rightarrow 0_{00};01$, mais cette dernière peut être négligée comme les transitions para \leftrightarrow para sont très faibles en intensité (20). La différence de l'énergie translationnelle prédite par le modèle quantique 6D et celui DF-MP2 doit être due aux différents potentiels de confinement utilisés.

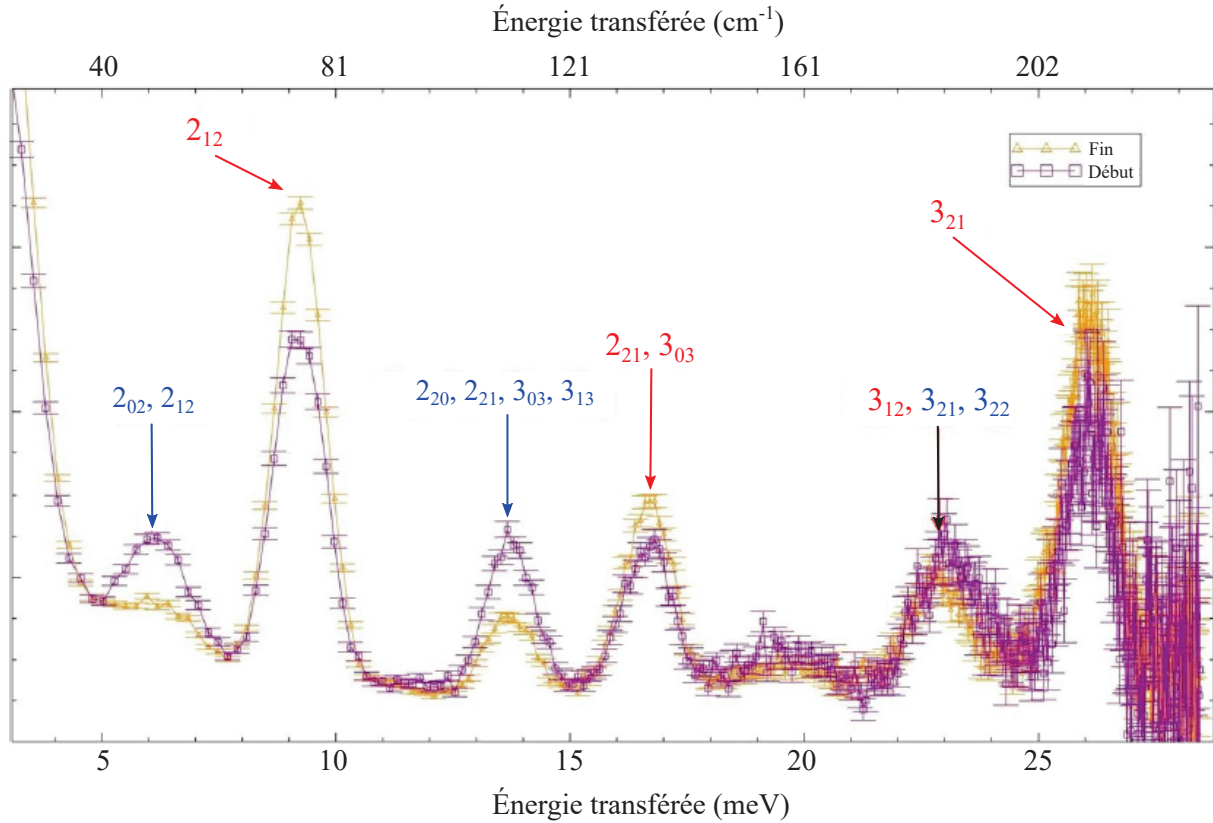


Figure 32 Reproduction de la figure 7 afin de faciliter la discussion : Figure tirée et adaptée de (20). Spectre de diffusion inélastique des neutrons de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à 90% de taux de remplissage. Le spectre en mauve représente les 90 premières minutes et celui en jaune les 90 dernières durant la conversion suite à une trempe de $T \geq 50 \text{ K}$ à 1.6 K. Les étiquettes en rouge représentent les transitions ayant comme état de départ l'état para 0_{00} et en bleu l'état ortho 1_{01} .

Une confirmation supplémentaire de cette attribution au mode LO pourrait être faite en analysant les différents isotopes de l'eau (H_2^{17}O , H_2^{18}O et D_2O). Comme l'énergie de l'oscillateur harmonique à 3D et la norme du déplacement du centre d'interaction dépendent de la masse de la molécule

confinée (m), il est attendu que le couplage rotation-translation soit différent pour les isotopes lourds de H₂O et que la fréquence du mode LO varie avec $m^{-1/2}$ (40).

En reprenant le modèle jouet de Ceponkus (40) décrit à la section 1.4.2 au chapitre 1, pour satisfaire une énergie translationnelle de 109 cm⁻¹, il s'avère que la courbure du potentiel est paramétrée par une valeur $k = 13 \text{ J.m}^{-2}$. L'évolution des énergies des états rotationnels en fonction d'un déplacement du dci est présentée à la figure 31. En comparant ces énergies avec les mesures expérimentales en DIN (figure 31 traits oranges), il est possible de conclure que la valeur du dci doit, encore une fois, être très petite. En effet, un écart substantiel entre l'énergie de l'état 2₂₁ mesurée en DIN et l'énergie prédite par le modèle apparaît à partir de dci > 2 pm.

3.5 Proposition d'attribution pour les transitions Att-1 et Att-2

Deux autres plages de fréquence assignées Att-1 et Att-2 dans ν_2 ne coïncident avec aucune des transitions attendues. En se basant sur la dépendance de l'intensité avec la température (condition #2), il s'agit de transitions chaudes. Afin de déterminer la nature des isomères de spin nucléaire impliqués, il est nécessaire d'exploiter la condition #3.

La figure 33 présente l'évolution du signal de la zone Att-1 pendant une conversion suite à un recuit de 7.5 K vers 20 K. Les spectres de gauche représentent l'absorbance de l'échantillon en prenant le spectre à 300 K comme référence (représentation classique) tandis que ceux de droite sont obtenus en prenant la différence avec le premier spectre à 20 K pendant la conversion. La deuxième représentation permet d'observer seulement les changements d'intensité qui ont lieu pendant la conversion. Un signal positif indique un gain d'intensité tandis qu'une absorbance négative est obtenue lors d'une diminution d'intensité par rapport au premier spectre acquis. En considérant l'OPR initial et final aux températures d'équilibre, soit de 0.1 et 1.7 respectivement, le ratio des molécules ortho/para est 17 fois supérieur à 20 K au ratio ortho/para en début de conversion, soit l'OPR d'équilibre à 7.5 K. Il y a donc une évolution positive du signal des transitions impliquant l'isomère ortho tandis qu'une évolution négative est attendue pour celles impliquant l'isomère para. On peut alors conclure que les transitions vers 1695 cm⁻¹ sont dues à une contribution d'une transition para et d'une transition ortho dont la composante à haute fréquence possède un signal négatif (para) et une autre, à basse fréquence, un signal positif (ortho).

Les transitions ortho 1₁₀ → 2₂₁ et para 1₁₁ → 2₂₀ n'ont pas été assignées dans ν_2 en raison de l'absence de pics sur les spectres aux fréquences attendues à partir de la phase gazeuse en considérant l'énergie corrigée du décalage vibrationnel. Or, à 60 K, ces transitions devraient être

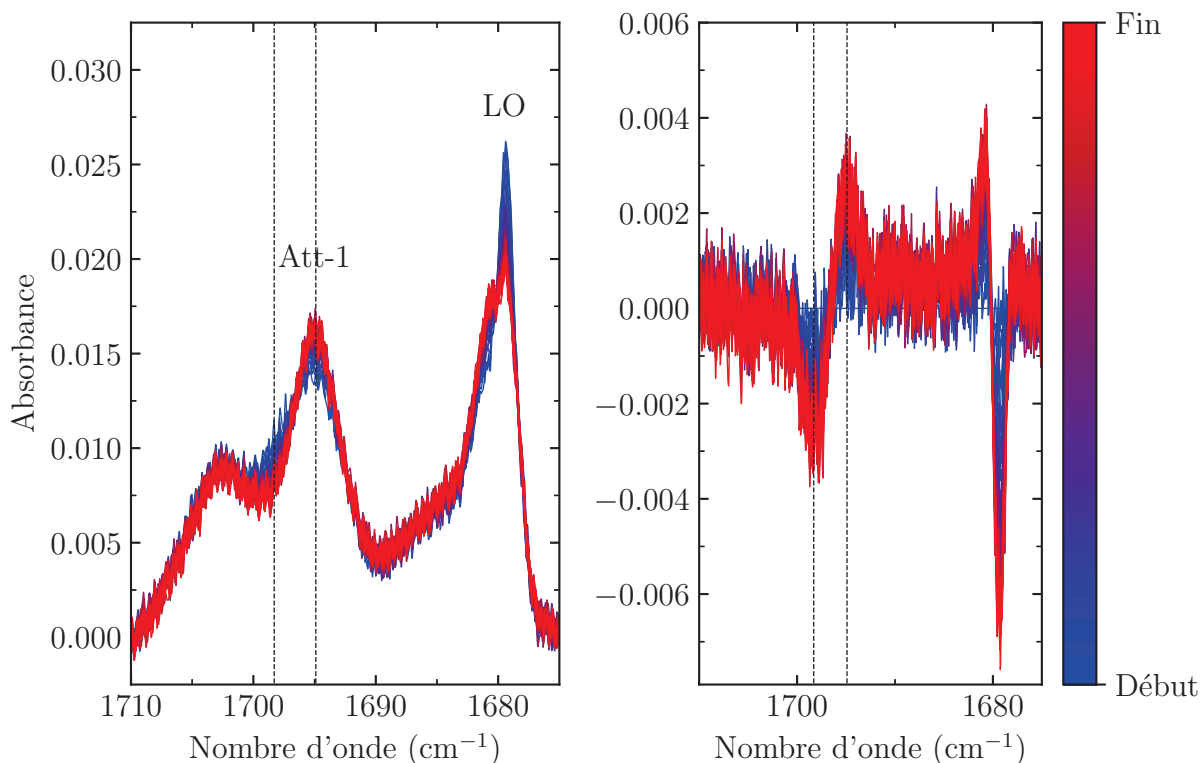


Figure 33 Transitions Att-1 et LO dans ν_2 pendant une conversion suite à un recuit de 7.5 K vers 20 K de l'échantillon à 50% de taux de dilution. Les spectres de gauche sont les spectres d'absorbance avec le spectre de référence à 300 K et ceux de droite, avec le premier spectre de conversion à 20 K en guise de référence. Les lignes tiretées sont là comme support visuel.

suffisamment intenses pour être perçues. Par ailleurs, selon la figure 30, l'évolution de l'intensité de la raie, ou superposition des raies, à 1695 cm^{-1} en fonction de la température est bel et bien celle attendue pour des transitions débutant par les états rotationnellement excités 1_{10} (i.e., ortho) et 1_{11} (i.e., para). En considérant un décalage respectif de 19.9 et 16.9 cm^{-1} vers les hautes énergies en plus du décalage vibrationnel de 25 cm^{-1} par rapport à celles attendues (voir tableau 16), il est possible d'assigner les transitions ortho $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ et para $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ aux deux composantes présentées auparavant (Att-1). En considérant que les états initiaux sont peu perturbés, car les transitions impliquant les états $J < 1$ ne le sont pas (20), ce serait donc les niveaux excités 2_{21} et 2_{20} dans ν_2 qui auraient une énergie d'une vingtaine de nombres d'onde supérieure à la phase gazeuse. Malheureusement, ces attributions sont difficiles à confirmer dans les autres modes de vibration. En effet, les transitions impliquant les mêmes états sont permises dans ν_1 , par contre, leur observation est rendue difficile compte tenu de la superposition de ces transitions avec celles de ν_3 et de leur faible intensité. De plus, aucune transition impliquant ces états n'est suffisamment

Tableau 16 Décalage possible des transitions rovibrationnelles mesurées pour l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Le décalage vibrationnel de 25 cm^{-1} de ν_2 a préalablement été appliqué sur les valeurs attendues. Les énergies sont données en cm^{-1} .

Transition	Attendue (57)	Mesurée	Différence
$2_{12} \rightarrow 2_{21}$	1637.8	1651.9	14.1
$2_{02} \rightarrow 3_{13}$	1644.7	1658.9	14.2
$1_{10} \rightarrow 2_{21}$	1675.0	1694.9	19.9
$1_{11} \rightarrow 2_{20}$	1681.4	1698.3	16.9

intense pour être mesurée dans le mode d'étirement asymétrique (ν_3).

Dans le même ordre d'idée, les transitions ortho $2_{12} \rightarrow 2_{21}$ et para $2_{02} \rightarrow 3_{13}$ pourraient être responsables de la large bande à 1653 cm^{-1} , bandes étiquetées Att-2, en considérant un décalage des transitions rovibrationnelles respectif de 14.1 cm^{-1} et de 14.2 cm^{-1} par rapport à la phase gazeuse (en tenant compte de la correction du décalage vibrationnel). Le tableau 16 récapitule l'énergie des transitions attendues et l'énergie mesurée pour ces 4 transitions de même que leur attribution tentative. Par contre, il est à noter que les transitions vers 1653 cm^{-1} commencent à être suffisamment intenses vers 10 K pour être observées, température pour laquelle les états 2_{12} et 2_{02} ne devraient pas être suffisamment peuplés pour mener à un signal détectable. L'attribution des raies chaudes impliquant les états de quanta rotationnels supérieurs ou égaux à 2 reste incertaine. De plus, il semble que certains de ces états soient fortement perturbés dans l'état vibrationnellement excité.

3.6 Profil spectral

Dans ce chapitre, il a été vu que le profil spectral des transitions est complexe. Pour certaines transitions, la structure fine et la fréquence de transition évoluent pendant un changement de température ou lors de la conversion des isomères de spin nucléaire. Malgré le fait que la rotation de l'eau semble ne pas être gênée par son environnement carboné, elle n'est pas libre d'interactions. Comme cela a été développé dans divers modèles théoriques, l'interaction quadrupolaire électrique avec les atomes des cages voisines (25) ou encore l'interaction dipolaire électrique avec les molécules d'eau à proximité, influencent les états quantiques de la molécule d'eau dans $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ (52, 53).

Les prochaines sous-sections présentent les observations expérimentales de l'évolution du profil spectral de plusieurs raies en fonction du taux de remplissage en eau des cages (3.6.1 Dépendance

en concentration) et en fonction des changements dans les populations des états rotationnels (3.6.2 Dépendance en température).

Une étude de la dépendance des spectres en fonction de la concentration, c'est-à-dire avec différents taux d'occupation des molécules d'eau dans les cages, ou de la température, c'est-à-dire en changeant les populations relatives dans les états rotationnels, peut permettre d'élucider le rôle et l'effet de certaines des interactions présentes. Par exemple, il sera vu que le comportement de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 (figure 34) est dépendant de la concentration contrairement à celui de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 (figure 35). Les profils de raie dépendent de la distance intermoléculaire H₂O-H₂O modulée par le taux d'occupation des cages ainsi que l'interaction entre les différents états rotationnels déterminés par la distribution à l'équilibre de Boltzmann selon la température.

3.6.1 Dépendance en concentration

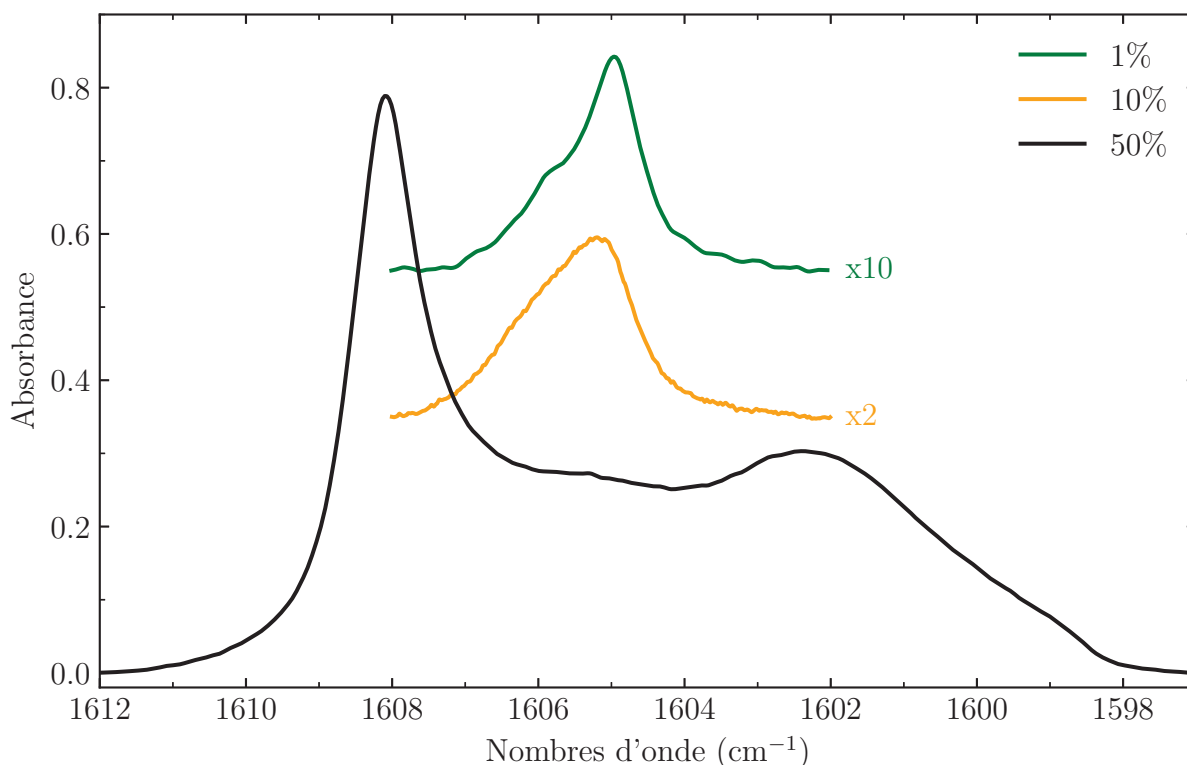


Figure 34 Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 à l'équilibre thermodynamique à 5 K à différents taux de dilution.

Tableau 17 Comparaison des taux de dilution entre un réseau cristallin cubique à faces centrées composé de C_{60} ou d'argon. La distance moyenne entre deux molécules d'eau est également rapportée. Les paramètres de maille a_0 employés pour l'argon et le C_{60} sont 5.31 Å (80) et 14.127 Å (59), respectivement.

C_{60} (%)	[Ar/H ₂ O]	$D_{H_2O-H_2O}$ (Å)
1	1880	26
1.9	1000	20
3	627	17
5	376	15
10	188	12
50	38	10

Un total de cinq ratios de dilution, soit des taux de remplissage de 1%, 3%, 5%, 10% et 50% de molécules d'eau dans les cages, ont été synthétisés à Sherbrooke et analysés au LERMA⁸. De ces échantillons, seulement trois ont pu être exploités (1%, 10% et 50%). Pour les échantillons à 3% et à 5%, soit le signal était insuffisant, soit l'échantillon s'est détaché du substrat de cuivre pendant la première descente en température. De plus, pour les échantillons dilués, seules les transitions fondamentales sont d'une intensité suffisante pour être analysées.

Les figures 34, 35 et 36 montrent respectivement la dépendance en concentration de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 , la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 et la transition associée à la vibration pure (NRM) dans ν_2 . Chacune de ces dépendances sera décrite en détails dans les prochains paragraphes.

La figure 34 montre que la forme de la raie $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 à l'équilibre thermodynamique à 5 K est différente selon le taux de remplissage en eau des cages. À forte dilution, soit à 1% et 10%, il s'agit d'un singulet centré sur le quasi-triplet observé pour l'échantillon concentré (50%).

Des études des cinétiques de conversion de l'eau confinée dans un solide d'argon ont préalablement révélé qu'en concentrant davantage le solide en molécules d'eau, les distances intermoléculaires H_2O-H_2O deviennent assez courtes pour que l'interaction dipolaire électrique influence l'allure spectrale des transitions rovibrationnelles mesurées (30). En se basant sur la comparaison des réseaux cristallins entre le fullerène C_{60} et la matrice d'argon, dans le but d'estimer la concentration (i.e., distance intermoléculaire) à laquelle l'interaction dipolaire électrique entre deux molécules d'eau devient significative, un taux de remplissage de 1.9 % est obtenu pour le système endohédral. Le tableau 17 compare l'équivalence estimée des concentrations pour les deux systèmes cristallins. Il est à noter qu'une accélération des cinétiques de conversion découlant des interactions intermo-

8. Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères

léculeaires aux concentrations supérieures à 1/1000 [H₂O/Ar] a été observée sans que la forme des raies ne révèle pour autant la présence d'interactions dipôle-dipôle (30). La réduction du dipole électrique due à l'écrantage du C₆₀ lors du confinement dans la cage de carbone devrait également être considérée lors de la comparaison des réseaux cristallins (33).

Il semble donc plausible que l'interaction dipolaire électrique entre des molécules d'eau voisines soit responsable du changement dans la forme de raie de la transition para fondamentale entre les échantillons de différents taux de remplissage. Le même genre de changement du profil de raie est observé pour la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans le mode de vibration ν_1 (voir tableau 13). Par contre, la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 représentée à la figure 35, et impliquant le même état rotationnel initial, ne montre pas le même comportement. Étonnamment, pour chacune des concentrations, cette dernière est représentée par un doublet de doublets, structure inattendue. L'interaction dipolaire électrique entre deux molécules d'eau ne semble pas affecter cette transition de la même manière que les précédentes puisque le profil spectral est identique pour tous les taux de dilution, même pour l'échantillon dilué à 1%. Notons que le patron de doublet de doublets est également indépendant du taux de remplissage pour la transition $1_{01} \rightarrow 0_{00}$ dans ν_3 (voir tableau 14) .

Contrairement aux modes de vibrations ν_1 et ν_2 , en considérant le mouvement des atomes (figure 4), le moment de transition dipolaire électrique dans ν_3 ne s'effectue pas selon l'axe B de la molécule, mais plutôt selon l'axe A. Aux meilleurs de nos connaissances, cette différence pourrait être corrélée au fait qu'il n'y a aucune perturbation de la transition fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 contrairement aux transitions fondamentaux $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans les deux autres modes de vibration.

De plus, selon les connaissances actuelles, le niveau ortho 1_{01} qui est dégénéré 9 fois (i.e. $g_j = (2J + 1) = 3$ et $g_I = (2I + 1) = 3$) subit une levée de dégénérescence 1 : 2 des états rotationnels (figure 14) pour l'orientation P des cages (figure 13). Dans le cas d'une orientation H, la magnitude de l'interaction quadrupolaire électrique a été calculée et s'est révélée insuffisante pour perturber les états rotationnels (53). Comme le niveau fondamental para 0_{00} n'est que dégénéré qu'une fois, il est attendu d'observer un maximum de trois transitions, correspondant à celles vers les niveaux perturbés et celles vers les niveaux non perturbés de l'état 1_{01} . En analysant attentivement la transition, il semble que la structure est en fait deux doublets séparés de 5.1 cm⁻¹ (3683.6-3678.5) et 4.3 cm⁻¹ (3684.4-3680.1), soit environ l'énergie estimée pour la levée de dégénérescence du niveau 1_{01} . En soustrayant les énergies indiquées sur la figure avec l'énergie de vibration ν_3 répertoriée au tableau 9, les paires d'énergies rotationnelles sont de 24.6 et 19.5 cm⁻¹ pour le premier doublet et de 25.4 et 21.1 cm⁻¹ pour le second. Il est alors possible que, contrairement à ce qui avait été prédit par Felker et Bačić (25), les deux types d'orientations (i.e., P et H) permettent de lever la dégénérescence du niveau ortho fondamental, à la seule différence de la norme de la perturbation.

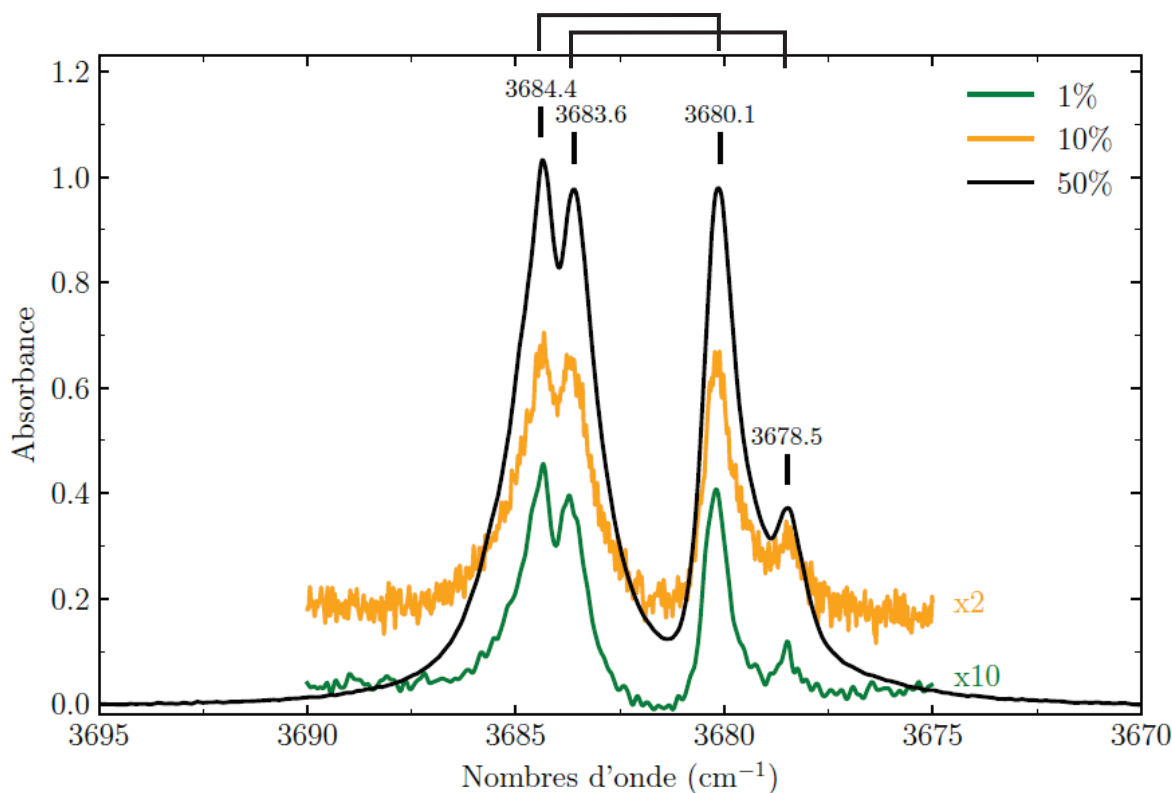


Figure 35 Transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 à l'équilibre thermodynamique à 5 K à différents taux de dilution.

De plus, Suzuki *et al.* rapporte une évolution de la capacité calorifique du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ en fonction de la température en considérant deux diagrammes rotationnels qui se différencient par la dégénérescence du niveau ortho fondamental 1_{01} (1 : 2 et 2 : 1) (23). Cette hypothèse d'une différence dans les levées de dégénérescence est cohérente avec les comportements observés pour les autres transitions (e.g., $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ ou $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ dans ν_2) impliquant ce niveau ortho en considérant que, pour ces dernières transitions, les largeurs à mi-hauteur sont suffisamment importantes pour perdre la capacité à résoudre les membres des doublets, résultant en l'observation d'un doublet séparé de 4-5 cm^{-1} .

Finalement, il s'avère que l'interaction entre molécules d'eau a également une influence dans la zone du NRM comme il a été évoqué à la section 3.2.1. À la figure 36, il est possible d'observer la disparition de la raie vers 1569 cm^{-1} pour les échantillons ayant des taux de dilution de 1% et 10%. Une structure très similaire a été observée lors d'une analyse en concentration de l'eau confinée dans les matrices d'argon. Il s'agit d'un pic fin à haute fréquence accompagné d'un pic "plateau" à basse fréquence. Selon Pardanaud *et al.* (30), le pic fin est attribué à la vibration d'une molécule d'eau agissant comme proton accepteur lors de la formation d'un dimère avec une autre molécule d'eau à proximité. Ceci est en accord avec l'attribution de la raie vers 1566.5 cm^{-1} au

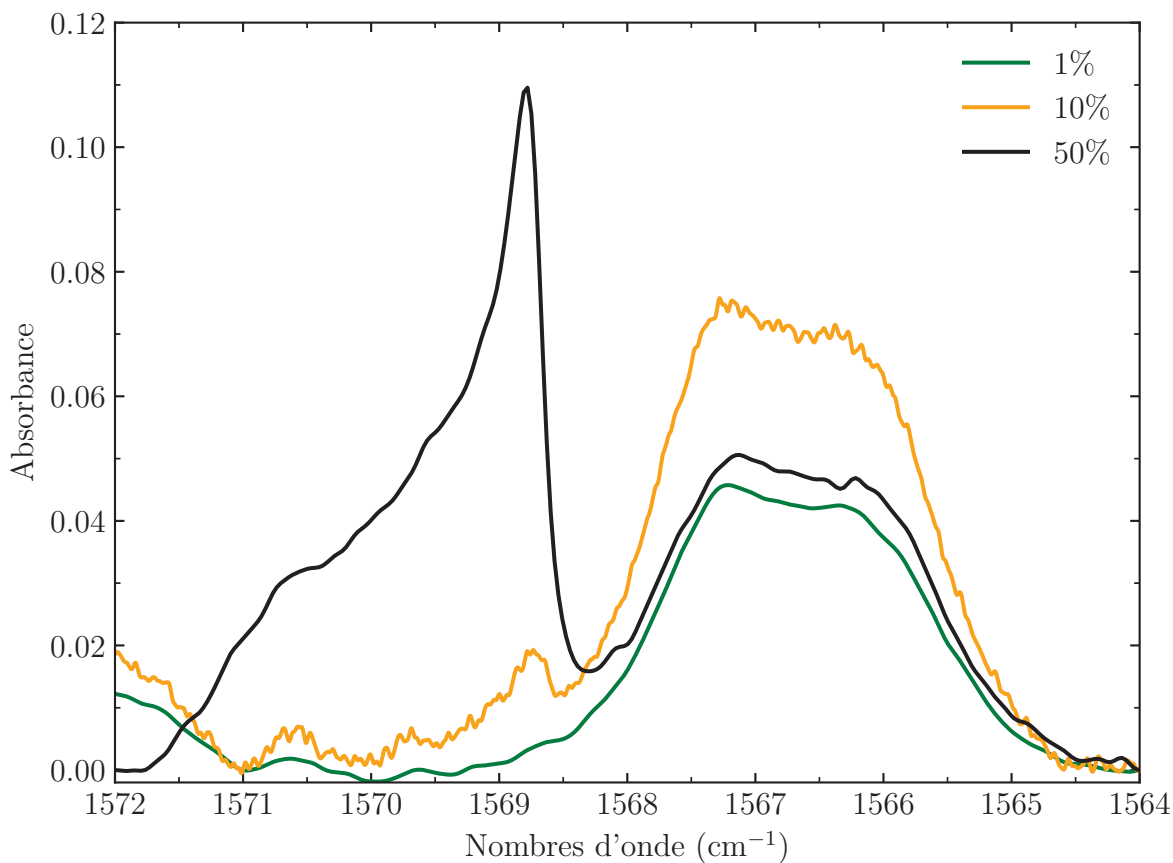


Figure 36 Transition NRM (*Non-Rotating Monomer*) dans ν_2 à l'équilibre thermodynamique à 5 K à différents taux de dilution.

NRM (associé à une interaction avec la cage) et celle vers 1569 cm^{-1} attribuée à la molécule acceptrice de proton dans $(\text{H}_2\text{O})_2$. Cette dernière attribution peut être contestée par le manque de preuve expérimentale d'une transition associée à la molécule d'eau agissant comme donneuse de proton, transition observée lors de la formation de dimères dans les matrices de gaz rares (30).

3.6.2 Dépendance en température

Un comportement inattendu se produit également pour la transition para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 lors de la conversion de spin nucléaire ou lors d'un changement de température. Il est observé que la transition se déplace en fréquence et que son profil change de manière significative (voir figure 37). Sur cette figure, il est possible de voir la différence entre les formes de raies des transitions initiale et finale (figure 37 (a)) pendant une conversion à 6 K ($20\text{ K} \rightarrow 6\text{ K}$) ainsi que l'évolution du maximum d'intensité et de l'absorbance intégrée de la transition en fonction

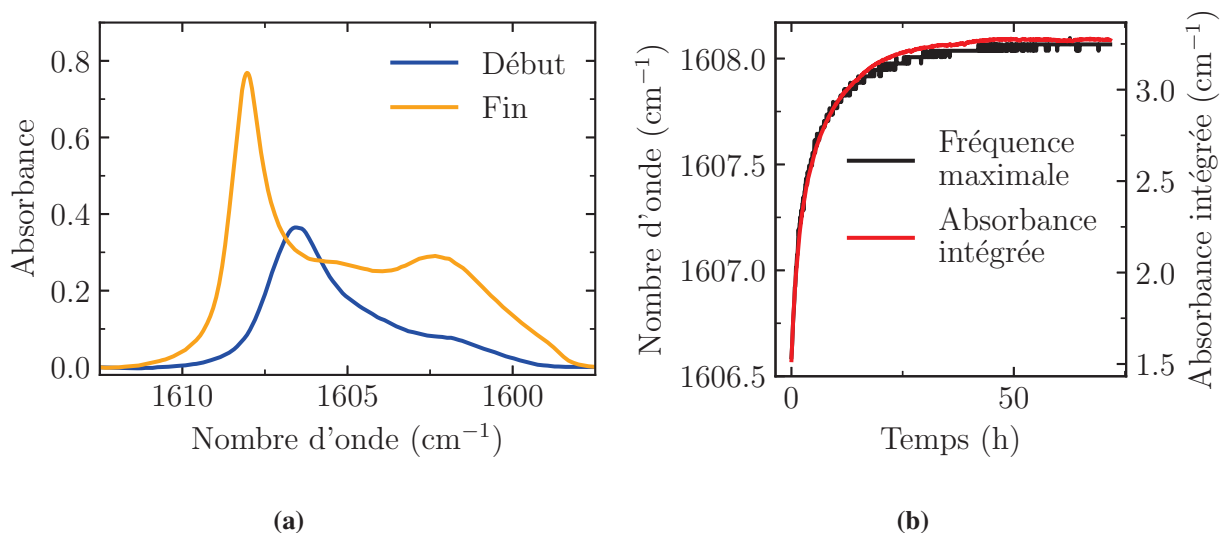


Figure 37 (a) Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au début et à la fin de conversion suite à une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K de l'échantillon à 50% de taux de dilution. (b) Évolution de la fréquence du maximum d'intensité ainsi que de l'aire sous la courbe de l'absorbance en fonction du temps pendant la conversion.

du temps (figure 37 (b)). Lorsque l'OPR tend vers 0, c'est-à-dire en abaissant la température, la fréquence du maximum de la transition subit un déplacement vers le bleu (haute fréquence). L'origine de ce déplacement n'est malheureusement pas encore connue avec certitude, mais les observations sont semblables à celles rapportées à la figure 34 de la dépendance de cette même transition selon le taux de remplissage ce qui suggèrent que le moment dipolaire de la molécule d'eau pourrait jouer un rôle important sur le profil de la raie. Comme il est vu à la figure 34, la forme de la raie est sensiblement différente pour les échantillons dilués. De plus, pour l'échantillon à 1%, il n'y a pas de déplacement de la fréquence en fonction d'un changement dans les populations des isomères de spin nucléaire (i.e., durant une expérience de conversion) alors que celui à 10% ne montre qu'un faible décalage vers les hautes fréquences. Une comparaison des spectres de début/fin de conversion similaire à la figure 37 (a) pour les échantillons dilués est disponible en annexe (figure 49 et 50).

Il est important de noter qu'un déplacement de la même magnitude, mais cette fois-ci vers les basses fréquences est observé pour la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$, mais cette fois-ci, dans ν_1 (voir tableau 13). Ce genre de comportement accompagne parfois la formation d'un pont hydrogène (81-83). L'hypothèse d'un déplacement de la fréquence de vibration due à un pont-H est rejetée pour la simple raison que seule les transitions $0_{00} \rightarrow 1_{11}$, dans ν_1 et dans ν_2 , se déplacent pendant la conversion des ISN et non toutes les transitions comme attendu si le déplacement résultait de la formation d'un pont-H. De plus, la formation d'un pont-H inhiberait toute rotation. Il est à noter

que cette transition n'est pas observée en diffusion inélastique des neutrons (i.e., transition para \rightarrow para). Puisque le déplacement de ces transitions a lieu lors d'une conversion des isomères de spin nucléaire, les populations relatives dans chaque état rotationnel doivent donc moduler l'interaction causant cet effet.

De plus, il est important de mentionner l'évolution de la transition para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 où l'absence de l'effet de la concentration sur le profil de la raie a préalablement été présenté à la figure 35. Il n'y a aucun changement du profil de raie en fonction de la température. En augmentant la température, il n'y a qu'une perte de la résolution de la structure fine, c'est-à-dire du doublet de doublets (voir tableau 14). À partir d'environ 20 K, seul un doublet large est observé compte tenu de l'élargissement des raies avec la température comme cela a été remarqué dans d'autres environnements de confinement (9, 30). Cette évidence est cohérente avec l'hypothèse émise à la section précédente qui stipulait que la structure fine causée par la différence des perturbations des orientations cristallines H et P sur les énergies des états rotationnels n'était pas perceptible sur les autres transitions rovibrationnelles en raison de la largeur à mi-hauteur plus importante.

En exploitant le modèle d'interactions dipolaires électriques intermoléculaires proposé par Felker et Bačić et décrit à la section 1.4.1 du chapitre 1 (52), il semble juste que la perturbation des états rotationnels change en fonction de l'état considéré ainsi que de sa population puisque le couplage dipolaire électrique en dépend. En effet, il a été vu que ce couplage est plus faible pour le couple $|0_{00}, 1_{01}\rangle$ que pour celui formé par les états $|0_{00}, 1_{11}\rangle$. Pour expliquer que seul le niveau 0_{00} est affecté par cette interaction, il faut exploiter l'orientation temporelle du dipôle pour chaque niveau rotationnel. Pour l'état $J = 0$, comme il n'y a aucun quanta cinétique angulaire, l'orientation du dipôle est distribuée de manière isotrope. Par contre, lorsque $J > 0$, le dipôle est moyenné dans toutes les directions. Il en résulte alors un dipôle électrique effectif de norme inférieure au dipôle statique de la molécule de H_2O (84). Ainsi, ce couplage dipolaire entre deux molécules dans des cages adjacentes est maximisé lorsque $J = 0$ pouvant révéler des phénomènes d'alignement (anti)ferroélectriques (85). En absence de rotation, les dipôles électriques peuvent s'aligner dans un axe préférentiel comme prédit par la théorie (52). Malgré le fait que l'état final est différent pour les transitions émanant de l'état para fondamental pour ces autres transitions, il est possible de conclure que ce ne sont pas les états 1_{01} ou 1_{11} dans l'état excité de vibration qui sont responsables de la différence dans la structure fine observée pour les transitions émanant de 0_{00} . Le modèle d'interactions dipolaires électriques intermoléculaires pourrait expliquer le changement de profil de la raie $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_1 et dans ν_2 lors du changement dans les populations des états rotationnels, mais pas l'absence de déplacement et la différente forme de raie observée pour la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 .

En résumé, l'étude du profil des raies a permis de rapporter les observations suivantes :

1. Le profil de la bande semble influencé par le couplage dipolaire électrique intermoléculaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$;
2. L'interaction dipolaire électrique dépend fortement de la distance et donc de la concentration et du taux de remplissage ;
3. Le dipôle électrique effectif dépend de l'état rotationnel ($J_{k_a k_c}$) ;
4. Le couplage dipolaire électrique intermoléculaire dépend de l'état rotationnel de chacune des molécules d'eau, et donc, à la fois du ratio ortho/para et du taux de dilution.

3.7 Autres endofullerènes

La comparaison des comportements d'autres molécules confinées dans le fullerène permet une meilleure compréhension des effets du potentiel de confinement et des interactions en jeu. La prochaine section décrira brièvement les résultats obtenus ainsi que les conclusions tirées par les auteurs concernant les endofullerènes $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ et $\text{HF}@\text{C}_{60}$.

3.7.1 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$

L'encapsulation de la première petite molécule à l'intérieur du C_{60} par chirurgie moléculaire a été réussie pour la première fois en 2005 (16). Il s'agit de l'incorporation d'une molécule de dihydrogène H_2 . Suite à cette découverte, ce composé a été analysé à basses températures via différentes techniques spectroscopiques, par exemple par spectroscopie infrarouge (78, 86) ou par diffusion inélastique des neutrons (11, 87). En phase gazeuse, comme la vibration d'une molécule d'hydrogène n'induit pas de changement de moment dipolaire, les transitions optiques rotationnelles et rovibrationnelles sont interdites. Par contre, en confinant la molécule dans un environnement restreint, ce dernier perturbe le moment dipolaire et permet donc à certaines transitions d'acquérir un moment de transition dipolaire électrique (78).

Le tableau 18 compare les énergies mesurées pour différentes transitions rotranslationnelles de l'hydrogène confiné avec celles obtenues en phase gazeuse. Pour les deux premiers états rotationnels, il y a une très bonne correspondance indiquant une absence de gêne à la rotation. La constante rotationnelle B pour H_2 en phase gazeuse est de 59.34 cm^{-1} (88) ce qui correspond bien à la constante rotationnelle effective rapportée dans $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ soit 59.87 cm^{-1} (86). Il est donc

Tableau 18 Transitions rotranslationnelles dans $\text{H}_2@\text{C}_{60}$. La transition en phase gazeuse a été mesurée par spectroscopie Raman (88). * La transition $00 \rightarrow 01$ a été calculée à partir de la constante rotationnelle mesurée ($B_0 = 59.34 \text{ cm}^{-1}$). DIN : Diffusion Inélastique des Neutrons. Les énergies sont données en cm^{-1} . N : quantum translationnel et J : quantum rotationnel.

Transition (NJ \rightarrow N'J')	Phase gazeuse (88)	DIN (11, 87)	Théorique (25)
$00 \rightarrow 01$	118.7*	118.6 ± 0.2	116.7
$00 \rightarrow 10$	-	183.7 ± 0.4	186.7
$00 \rightarrow 11$	-	297.4 ± 0.6	298.2
$00 \rightarrow 11$	-	303.1 ± 0.6	304.5
$00 \rightarrow 11$	-	314.6 ± 0.8	314.5
$00 \rightarrow 02$	354.4	356.9 ± 0.8	349.8
$00 \rightarrow 20$	-	379.9 ± 1.6	389.4

possible de conclure que la structure géométrique de l'hydrogène est très peu impactée par l'environnement de confinement contrairement à ce que prédisaient les calculs de structure électronique (89).

Comme dans le complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ étudié dans cet ouvrage, une transition purement vibrationnelle (NRM) située à -98.8 cm^{-1} de celle attendue en phase gazeuse a été observée (78, 86). Les auteurs ont supposé que le bris de symétrie de l'environnement de confinement est responsable de l'observation de cette transition. De plus, ils attribuent le décalage de la transition vibrationnelle vers le rouge et celui de l'énergie rotationnelle du niveau $J = 2$ ($\Delta = 2.5 \text{ cm}^{-1}$) à un étirement du lien H-H causé par une interaction attractive avec la cage de C_{60} (C-H), argument critiqué par l'auteur de ce mémoire. En estimant la valeur de B à partir des énergies des niveaux rotationnels $J = 2$ ($6B$) et en déterminant la longueur de lien H-H à laquelle elle correspond, il s'avère que le lien est étiré de 0.003 \AA , soit de 0.4% (0.7549 vs 0.7522 \AA). Avec la méthode spectroscopique employée, ce niveau de précision ne peut pas être atteint.

De plus, dans le tableau 19, l'énergie calculée pour la transition d'excitation du mode translationnel LO pour $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ est rapportée (25). Ce niveau se trouve beaucoup plus haut en énergie comparativement à $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ due à la très petite masse de H_2 comparée à H_2O . En combinant les mesures du mode LO dans l'état vibrationnel fondamental par DIN et dans l'état vibrationnel excité par IR, Turro *et al.* trouve une différence de 4.9 cm^{-1} entre les deux modes de translation (86). En effet, le mode LO se trouve à une énergie de 179.5 et 184.4 cm^{-1} supérieur à l'état para fondamental $J = 0$ dans l'état vibrationnel fondamental et excité respectivement. La différence se trouve dans les différents couplages rotranslationnels. Il s'avère également que le modèle quantique 6D prédit l'énergie du quantum de translation à 186.7 cm^{-1} ce qui correspond assez bien avec les valeurs

Tableau 19 Déplacement des fréquences de vibration, $\Delta\nu$, par rapport à la phase gazeuse et énergies calculées pour l'excitation d'un quantum d'énergie translationnelle des molécules confinées dans le fullerène C_{60} . Les énergies sont données en cm^{-1} . Voir également tableau 9 pour $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$.

	H_2	HF
$\Delta\nu$	-98.8 (86)	-170.5 (17)
LO calculée (25)	186.7	76.4

mesurées expérimentalement (25).

3.7.2 $\text{HF}@C_{60}$

Suite à la première publication décrivant la synthèse du complexe $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ (15), l'insertion d'une molécule de fluorure d'hydrogène dans le C_{60} a été réussie en 2016 par le groupe de Richard J. Whitby (17). Des mesures spectroscopiques des transitions rotationnelles ont été effectuées à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons et les résultats sont rapportés dans le tableau 20. Les mesures ont ensuite été reprises en 2019 en réassignant la transition dénotée * dans le tableau 20 (90). On y rapporte également les énergies calculées à partir d'un modèle *ab initio*⁹ (46) et du modèle quantique proposé par Felker et Bačić et préalablement utilisé pour l'eau et l'hydrogène (25). Les modèles théoriques supportent la nouvelle assignation de la transition à 88.72 cm^{-1} à la transition $00 \rightarrow 11$ observée à 90.5 cm^{-1} dans la référence (90).

Comme c'est le cas pour le niveau ortho fondamental $1_{01,00}$ de l'eau, le niveau $J = 1$ subit également une levée de dégénérescence d'environ 4 cm^{-1} dans $\text{HF}@C_{60}$. De plus, l'énergie de ce niveau est plus basse que celle obtenue pour la molécule de HF en phase gazeuse. Dans le modèle *ab initio*, la levée de dégénérescence est causée par une interaction quadrupolaire entre le HF et le fullerène. Pour le modèle théorique quantique 6D, elle découle de l'interaction de la molécule confinée avec les douze plus proches cages vides.

L'excitation du premier mode de translation du HF est mesurée et calculée vers 76 cm^{-1} soit plus bas que celui de l'eau (vers 109 cm^{-1} selon le présent travail, mais 172.67 cm^{-1} selon Felker et Bačić (25)). La différence est principalement due aux différentes structures (i.e., diatomique vs triatomique) et masses des molécules (i.e., 20 vs 18 uma). L'énergie du mode LO dans le premier état vibrationnellement excité a également été mesurée par spectroscopie infrarouge moyen. En soustrayant l'énergie de vibration intramoléculaire du mode LO, une énergie de 84.4 cm^{-1} est

9. DF-MP2/cc-pVTZ

Tableau 20 Transitions rotranslationnelles dans HF@C₆₀. Les données en phase gazeuse correspondent à une constante rotationnelle $B_0 = 20.561 \text{ cm}^{-1}$. *Les énergies des transitions ont été calculés avec $B_{eff} = 18.523 \text{ cm}^{-1}$ tirée de (46). **Cette transition a été reassignée 00 → 11 (voir texte). DIN : Diffusion Inélastique de Neutrons. Les énergies sont données en cm^{-1} .

Transition (NJ → N'J')	Phase gazeuse (91)	B_{eff}^* (46)	DIN (17)	DIN (90)	<i>ab initio</i> (46)	Théorique (25)
00 → 01	41.08	37	31.1, 35.0	33.7	31.1, 35.0	31.3, 35.0
00 → 10	-	-	78.6	76.3	76.2, 76.3	76.4
00 → 11	-	-	-	90.5	88.36, 89.31, 92.84	90.8
00 → 02	123.15	111.14	88.72**	123.6	-	123.6

obtenue (17) contrairement à 78.6 cm^{-1} telle que mesurée par DIN. Comme il a été vu pour le composé endohédral H₂@C₆₀, la fréquence du mode LO est dépendante de l'état vibrationnel.

Puisque la molécule de HF possède un moment dipolaire électrique permanent similaire à H₂O, la présence d'une transition vibrationnelle pure NRM semble aussi être due à un bris de symétrie par effet Jahn-Teller comme préalablement rapportée (17). De plus, en comparant cette énergie avec l'énergie vibrationnelle obtenue pour la molécule en phase gazeuse, un grand déplacement de la fréquence vibrationnelle intramoléculaire vers le rouge est observé. Un déplacement de -170.5 cm^{-1} est rapporté dans le tableau 19. Selon Whitby *et al.* (17), l'élongation du lien H-F causée par une interaction attractive avec la cage serait responsable de ce déplacement énergétique. Dans le cas présent, puisque l'énergie rotationnelle du niveau J = 1 mesurée est plus petite que celle attendue en phase gazeuse, ces deux observations suggèrent que la molécule de HF subit un changement structural dans HF@C₆₀. Une élongation du lien intramoléculaire est aussi prédite par un calcul de structure électronique DF-MP2 (89). Les données expérimentales semblent bien être reproduites en utilisant une constante effective de 18.523 cm^{-1} (comparée à 20.561 cm^{-1} en phase gazeuse) (46, 90). Cela correspond à une longueur de liaison de 0.97543 \AA (0.9255 \AA en phase gazeuse). Par contre, cette constante rotationnelle effective ne reproduit pas bien l'énergie attendue pour la transition 00 → 02, soit $E_{J=2} = 6B = 111.14 \text{ cm}^{-1}$, l'énergie étant sous-estimée de 12.5 cm^{-1} .

Cependant, selon la compréhension du modèle du rotateur confiné présenté à la section 1.4.2, il semble plausible que la rotation de la molécule de HF ne soit pas gênée par la cage et que sa structure soit identique à la phase gazeuse. Le décalage du niveau rotationnel J=1 serait alors causé par le couplage rotation-translation puisque le mode LO se trouve relativement près en énergie (33.7 vs 76.3 cm^{-1}) de sorte que le couplage RTC entre ces états cause une "répulsion", décalant l'énergie du niveau 01 vers les basses énergies et du niveau 10 vers les hautes énergies. Malheureusement, il n'est actuellement pas possible de calculer la perturbation rotationnelle à partir du modèle de Ceponkus pour la molécule de HF confinée dans le C₆₀. Alternativement, dans l'article rapportant la première synthèse du complexe, les auteurs évoquent que le couplage rotranslationnel permet-

trait à la molécule de HF d'acquérir une partie de la masse effective de la cage, résultant en une diminution de l'énergie des transitions rotationnelles (17).

3.8 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, les spectres dans l'infrarouge moyen de l'eau confinée dans le fullerène C_{60} à différents taux de remplissage et à différentes températures ont été présentés. Lors de l'attribution des raies, chacune des transitions rovibrationnelles de l'eau observées dans les trois modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 a été confrontée à trois conditions afin d'assurer une robustesse de l'attribution. De plus, les spectres et l'attribution proposée ont été comparés aux résultats rapportés par Shugai *et al.* (32), nous permettant d'assigner plusieurs transitions supplémentaires (10) en comparaison de leur ouvrage et de remettre en question la température de leur échantillon telle que rapportée. La comparaison des transitions rovibrationnelles de l'eau en phase gazeuse et confinée dans le C_{60} a permis de souligner deux observations importantes :

1. L'énergie des premiers états rotationnels de l'eau est très peu perturbée indiquant une rotation libre de la molécule. Seuls les niveaux 2_{21} et 2_{20} sembleraient être d'énergies différentes à celles de la molécule isolée ;
2. Il existe, pour chaque mode de vibration, un décalage spécifique des fréquences mesurées vers le rouge, soit les basses fréquences. Comme un décalage similaire est observé pour chacune des transitions rovibrationnelles, il est possible de conclure qu'il s'agit d'un décalage vibrationnel.

Il a été vu au chapitre 1 qu'il existe un désaccord quant à la prédiction de l'énergie du quantum de translation de la molécule d'eau lorsqu'elle est confinée dans le C_{60} . L'énergie du quantum d'excitation translationnelle de 172.7 cm^{-1} issue des calculs avec le modèle 6D quantique de Felker et Bačić (25) coïncide avec une transition non attribuée lors de l'acquisition des spectres de diffusion des neutrons (11). Par contre, en considérant les calculs *ab initio* DF-MP2 ainsi que la dépendance de l'intensité d'une transition non attribuée en fonction de la température et suite à un déséquilibre dans les populations des isomères de spin nucléaire, une transition observée dans ν_2 à 1679 cm^{-1} dans cet ouvrage est attribuée de manière cohérente à l'excitation du premier mode d'excitation translationnelle de l'eau dans $H_2O@C_{60}$ ce qui correspond à un quanta LO de 109 cm^{-1} . La validité du potentiel utilisé dans le modèle quantique 6D a été critiquée et une nouvelle assignation tentative des transitions mesurées en DIN a été brièvement proposée.

Les différents paramètres du modèle jouet de Ceponkus (40), soit la courbure du potentiel k et le décalage du centre de rotation par rapport au centre de masse dci , ont été ajustés aux énergies des états rotranslationnels déduites à partir des transitions rovibrationnelles mesurées. Il s'en suit qu'un potentiel de confinement harmonique et isotrope caractérisé par $k = 13 \text{ J.m}^{-2}$ et une valeur de dci inférieure à 2 pm permet de reproduire adéquatement l'énergie des états rotranslationnels observés. Ces paramètres ont été obtenus afin de minimiser la déviation de l'énergie calculée avec celle mesurée expérimentalement. Un confinement plus sévère et un plus petit décalage du centre d'interaction ont été obtenus lorsque le milieu de confinement est composé d'une cage de fullerène comparativement à une cage d'argon (9).

En analysant différents taux de remplissage des cages, c'est-à-dire la fraction des cages de fullerène contenant une molécule d'eau à l'intérieur de leur cavité, le rôle de certaines interactions intra- et inter-moléculaires a été mis de l'avant. La comparaison des structures fines des transitions permet d'attribuer le décalage de la transition para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 à une possible interaction dipolaire électrique entre deux molécules d'eau voisines confinées puisque ce phénomène est seulement présent pour l'échantillon concentré. De plus, le profil spectral de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans ν_3 , qui est indépendant de la concentration, semble être causé par une interaction quadrupolaire électrique avec les cages à proximité. En effet, les deux différentes orientations cristallines possibles (H ou P) du C_{60} solide à basse température permettraient d'expliquer le pseudo doublet de doublet observé.

Finalement, il a été vu que certaines "anomalies" observées pour le complexe $H_2O@C_{60}$, par exemple la présence d'une transition vibrationnelle pure, interdite pour l'eau dans la phase gazeuse, ou le déplacement vers les basses fréquences des modes de vibrations, sont également présentes lors de l'étude d'autres composés endohedraux ($X@C_{60}$, $X = H_2$ et HF). Dans le cas du HF , la perturbation des énergies des états rotationnels par rapport à la phase gazeuse permet de mettre en évidence les interactions d'attractions/répulsions avec les atomes de la cage. Une rotation libre est observée pour l'hydrogène encapsulé dans le C_{60} composé pour lequel le mode LO est le plus haut en énergie.

Les résultats présentés ici peuvent être d'une grande utilité pour le développement futur des modèles théoriques évoquant les interactions électroniques dans $H_2O@C_{60}$. Pour l'instant, très peu de données expérimentales sont disponibles aux théoriciens afin de contraindre et de valider leurs modèles.

Après la rédaction complète de ce chapitre, Anna Shugai *et al.* ont publié un article traitant de la spectroscopie infrarouge lointain et moyen de $H_2O@C_{60}$ à 1.4, 5.2, 10, 18 et 80 % de taux de remplissage (92). Les résultats concernant les énergies des trois modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 , des

transitions rovibrationnelles, du mode de translation LO de l'eau ainsi que l'observation des bandes NRM sont en très bons accords avec ce qui a été rapporté dans ce mémoire. En revanche, l'attribution de Shugai *et al.* reste incomplète, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas toutes les transitions rovibrationnelles rapportées dans ce travail, notamment les zones Att-1 et Att-2, ni le décalage en fréquence de la transition para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 dans le régime concentré.

Chapitre 4

Conversion des isomères de spin nucléaire

4.1 Travaux précédents

Il est possible de suivre l'évolution d'un ou des isomères de spin nucléaire (ISN) de l'eau suite à un déséquilibre des populations via plusieurs méthodes spectroscopiques. De ces méthodes, la diffusion inélastique des neutrons DIN (11, 19), la spectroscopie infrarouge IR (19, 21, 32) et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN (11, 19, 22, 33) ont été exploitées dans l'étude des cinétiques de conversion des ISN du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. La mesure du changement de la constante diélectrique (33, 34) ou de la capacité calorifique (23) du système s'ajoute aux méthodes permettant de suivre les populations des isomères de spin nucléaire.

Le tableau 21 récapitule tous les ouvrages scientifiques traitant de la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau confinée à l'intérieur du fullerène C_{60} . La majorité des travaux ont été effectués sur des systèmes avec une haute concentration (i.e., taux de remplissage $\geq 50\%$) de molécules de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans du C_{60} solide cristallin. La méthodologie expérimentale pour mesurer les taux de conversion est décrite à la section 2.3 du chapitre 2. Il s'agit de mesurer le changement d'un signal proportionnel aux populations des isomères de spin nucléaire suite à un déséquilibre de ces dernières causé par un changement rapide de température.

À ces hauts taux de remplissages, plusieurs d'auteurs décrivent l'évolution des populations de l'isomère de spin nucléaire ortho par un mécanisme bimoléculaire d'ordre deux non réversible suite à une trempe de température ($2 \text{ H}_2\text{O} (\text{o}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (\text{p})$) dont les cinétiques de conversion

Tableau 21 Récapitulatif des études cinétiques effectuées sur la conversion des isomères de spin nucléaire pour l'endofullerène H₂O@C₆₀.

Méthode	Concentration H ₂ O@C ₆₀	Modèle cinétique	Référence
DIN	60%	Aucune régression	(19)
	90%	Second ordre, non réversible	(11)
IR	60%	Premier ordre, non réversible	(19)
	0-100%	Second ordre, non réversible	(32)
	5%	Premier ordre, non réversible	(21)
RMN	60%	Aucune régression	(19)
	90%	Second ordre, non réversible	(22)
	80%	Second ordre, non réversible	(33)
	90%-50%-20%	Second ordre, non réversible	(11)
Capacitance	Solution 17 mM	Second ordre, non réversible	(34)
	80%	Second ordre, non réversible	(33)
Capacité calorifique	100%	Premier ordre, exponentielle simple à haute température et exponentielle double à basse température	(23)

obéissent à la relation simplifiée :

$$I_p(t) = -\frac{A}{1 + \kappa t} + B \quad [4.1]$$

avec $I_p(t)$ l'évolution du signal d'une transition para en fonction du temps t , A et B des constantes et κ le coefficient de vitesse. La présence d'impuretés, l'absence d'une conversion complète des isomères de spin nucléaire et l'irréversibilité de la conversion justifient de remettre en cause ce modèle. En effet, lorsque l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique à 5 K, seul l'état rotationnel fondamental para est peuplé de manière significative et les cinétiques sont alors effectivement non-réversibles. Or, en augmentant la température, il est possible de convertir l'isomère para en isomère ortho. Le mécanisme proposé doit donc être réversible (para \leftrightarrow ortho).

Les mesures du changement de la capacité calorifique ont permis aux auteurs d'observer deux régimes distincts de mécanisme de conversion en fonction de la température (23). À haute température ($T > 13$ K), l'évolution du signal est bien reproduite par une régression monoexponentielle suggérant un mécanisme de conversion unimoléculaire du premier ordre (équation 4.4). Par contre, à basse température ($T < 13$ K), Suzuki *et al.* proposent un modèle constitué d'une somme de deux exponentielles simples. Malheureusement, ce modèle ne représente aucun mécanisme de conversion réaliste.

La diversité dans les méthodes d'analyse à différentes concentrations d'échantillon et dans la proposition des modèles cinétiques valident la nécessité d'effectuer une nouvelle analyse cinétique

rigoureuse de la conversion des isomères de spin nucléaire du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Dans ce chapitre, un modèle de conversion est proposé en considérant les différents mécanismes de couplages magnétiques possibles. Les résultats cinétiques seront également présentés pour deux régimes de concentration de molécules d'eau dans les cages de carbone, soit à des taux de remplissage en H_2O de 1% et de 50%.

4.2 Conversion des isomères de spin nucléaire

En ne considérant aucun couplage entre les différents degrés de liberté de l'eau en phase gazeuse, il a été montré au chapitre 1 que la conversion entre les isomères de spin nucléaire est interdite. Pourtant, il a été vu au chapitre 3 que la conversion des isomères de spin nucléaire était observée par spectroscopie infrarouge suite à un changement rapide de leur température. En réalité, l'interaction de la molécule avec l'environnement peut introduire de faibles couplages entre les différents degrés de liberté pouvant mener à la conversion ortho \leftrightarrow para.

Un gradient de champ magnétique à l'échelle de la distance séparant les protons de la molécule d'eau est responsable du couplage entre les degrés de liberté. Dans la prochaine section, il sera vu les différentes origines de ce champ magnétique responsable du mélange des fonctions d'onde de spin. Nous allons ici négliger la conversion de spin causée par des réactions chimiques, par la chimisorption sur une surface, ou par un champ magnétique externe.

4.2.1 Couplage des fonctions d'onde

Le modèle de conversion schématisé à la figure 38 a d'abord été élaboré en 1967 par Curl *et al.* pour l'étude des molécules H_2O , CH_2O et CH_4 (26) puis ensuite raffiné en 1991 par Chapovsky pour CH_3F (39). Il s'agit du modèle de relaxation quantique (*quantum relaxation model*) dans lequel les collisions non réactives sont responsables de la conversion.

Considérons une molécule où l'état de spin est bien défini : para ou ortho. Suite à une interaction, via un Hamiltonien qui couple les états de spin, le système n'est plus représenté par un état pur, mais bien par une superposition d'états. L'état du système doit donc être décrit comme étant :

$$|\Psi_{spin}\rangle = c_\alpha(t)|\text{para}\rangle + c_\beta(t)|\text{ortho}\rangle \quad [4.2]$$

où c_α et c_β sont les coefficients de la combinaison linéaire constituée d'une fonction d'onde para

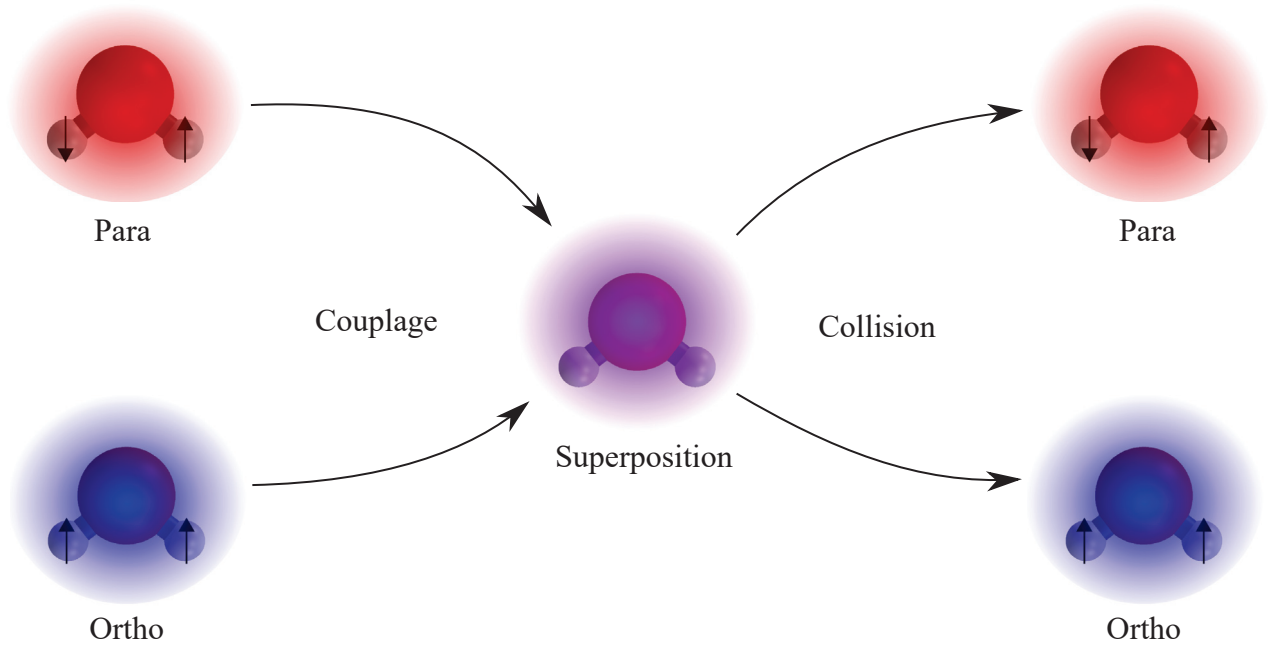


Figure 38 Représentation simpliste du mécanisme de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau. Il s'agit du modèle de relaxation quantique (26).

et d'une fonction d'onde ortho. La magnitude des coefficients oscille donc dans le temps selon des oscillations de Rabi jusqu'à ce qu'une collision, par exemple avec une autre molécule, cause l'effondrement de la fonction d'onde et fixe ainsi l'état de spin. La probabilité de retrouver un état final para ou ortho est donc donnée par $|c_\alpha|^2$ et $|c_\beta|^2$ respectivement à condition que $|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1$.

En considérant les éléments mentionnés auparavant, le modèle de relaxation quantique stipule que le taux de conversion des isomères de spin $\gamma(T)$ peut être calculé selon l'équation :

$$\gamma(T) = \sum_{o,p} \frac{2\Gamma |V_{o-p}|^2}{\Gamma^2 + \omega_{op}^2} (W_o + W_p) \quad [4.3]$$

où Γ , V_{o-p} , ω_{op} et W_i sont, respectivement, le taux de relaxation collisionnelle (qui peut être estimé expérimentalement à l'aide de la théorie cinétique des gaz), l'élément de matrice de l'Hamiltonien de couplage magnétique entre une paire de niveaux ortho et para, la différence d'énergie entre les états et le facteur de population de Boltzmann de l'état de spin nucléaire i à cette température. La conversion est accélérée lorsqu'il existe un fort couplage et qu'une petite différence d'énergie sépare les états concernés. Dans les prochaines sections, nous allons voir les différents Hamiltoniens de couplages possibles à partir des interactions intramoléculaires ou intermoléculaires.

4.2.2 Origine intramoléculaire

Une interaction intramoléculaire est une interaction faisant interagir la molécule sur elle-même en absence d'une contribution de son environnement. Ce type d'interaction est représentatif des systèmes astrophysiques, où les pressions sont très faibles, ou des environnements de confinement inertes (matrices de gaz rare, endofullerène) en régime dilué. Considérant les différentes interactions possibles, deux d'entre elles peuvent causer un couplage magnétique des états de spin nucléaire. Il s'agit des couplages spin-spin et spin-rotation intramoléculaires.

Les dipôles magnétiques de spin ($s = 1/2$) de chacun des atomes d'hydrogène composant une molécule d'eau peuvent interagir entre eux menant au couplage dipolaire spin-spin. Lors du développement de la matrice de couplage, V_{ss} , il est possible d'observer que le couplage entre les états ortho et para est en fait interdit via le couplage dipôle-dipôle (93, 94). Seuls les couplages entre les états rotationnels du même isomère de spin nucléaire sont permis (i.e., ortho \leftrightarrow ortho). Pour cette raison, le couplage spin-spin intramoléculaire ne sera pas considéré comme mécanisme de conversion des ISN de $H_2O@C_{60}$.

Une autre source de couplage est celle causée par l'interaction entre le dipôle magnétique de spin des protons et le champ magnétique créé par la rotation de la molécule. En effet, lors de la rotation de la molécule d'eau, le déplacement de la distribution de charges, c'est-à-dire les noyaux et les électrons, crée un champ magnétique par effet d'induction. Certaines paires d'états rotationnels peuvent être couplées par l'interaction spin-rotation tel que décrit par l'élément de matrice de l'Hamiltonien de couplage spin-rotation (V_{sr}) de l'état initial i à l'état final j ($\langle i | V_{sr} | j \rangle$). Il suffit que la fonction résultante soit de symétrie A_1 . En considérant la symétrie des états rotationnels (figure 5), la symétrie B_2 de l'opérateur V_{sr} (26) et du tableau de produit des représentations du groupe c_{2v} (tableau 3), les seuls mélanges d'états rotationnels permis par l'interaction spin-rotation sont ceux impliquant des paires d'états de symétrie de $B_2 \leftrightarrow A_1$ ou $B_1 \leftrightarrow A_2$.

Selon le développement de Curl *et al.*, l'expression de l'Hamiltonien SR interdit le couplage entre l'état 0_{00} (fondamental para) et l'état 1_{10} normalement permis selon les propriétés de symétrie (26). Les couplages permis entre les états rotationnels de basse énergie sont représentés à la figure 39 par les flèches noires. Chapovsky *et al.* suggère toutefois que le couplage $0_{00} \leftrightarrow 1_{10}$ est possible (93, 95) tout comme Cacciani *et al.* (96). Cela a une incidence primordiale sur la conversion à basse température.

Puisque seule la molécule isolée est impliquée dans la conversion de ses isomères de spin nucléaire dans le régime dilué où aucune contribution de l'environnement n'est à considérer, il est juste de croire que les cinétiques de conversion procèdent selon un mécanisme unimoléculaire du

premier ordre réversible. La réversibilité du processus de conversion est nécessaire puisqu'il est possible de convertir les isomères de spin nucléaire dans les deux sens (para \leftrightarrow ortho) et ainsi d'atteindre l'équilibre des degrés de liberté de spin avec les autres degrés de liberté moléculaires (rotation, vibration) et d'atteindre les populations d'équilibre décrites par l'OPR à la température de l'échantillon.

En mesurant les cinétiques de conversion de l'eau très diluée dans différentes matrices de gaz rare, le modèle cinétique proposé représente fidèlement l'évolution temporelle attendue pour un mécanisme unimoléculaire réversible (9, 30, 97) :



où les k_f et k_r sont respectivement les coefficients de vitesse d'aller (k_f , *forward*) et de retour (k_r , *reverse*). L'intégration de cette loi de vitesse permet de bien représenter l'évolution du signal I en fonction du temps t pendant une conversion en régime dilué où l'isomérisation procède par un mécanisme unimoléculaire :

$$I(t) = (I_0 - I_{eq})e^{-k_{eff}t} + I_{eq} \quad [4.5]$$

avec l'intensité initiale I_0 , l'intensité à l'équilibre I_{eq} et k_{eff} , la somme des coefficients de vitesse k_r et k_f . Ce modèle sera également utilisé pour la régression des cinétiques de conversion de l'échantillon dilué à 1% à la section 4.3.1.

À titre indicatif, des temps de conversion ($\tau = 1/k$) aussi longs que 600 minutes sont obtenus pour la conversion de l'eau dans une matrice d'argon à 4 K (9). La conversion s'effectue donc sur une période de plusieurs jours à très basse température. On notera que les temps de vie des isomères de spin nucléaire de l'eau dans le milieu interstellaire ont été calculés être $\approx 3 \times 10^6$ année à 100 K en considérant seulement le couplage spin-rotation (93). Cette accélération par rapport à la phase gazeuse serait due à l'implication des états translationnels quantifiés issus du confinement et sera détaillée à la sous-section 4.2.4.

4.2.3 Origine intermoléculaire

Lors d'une étude cinétique sur des matrices de gaz rares à différentes concentrations en eau, Dr Pardanau (30) a observé une accélération des vitesses de conversion des ISN au-dessus d'un certain

ratio $[H_2O]/[Gaz\ rare]$. Ainsi, en augmentant la concentration en eau, les cinétiques de conversion peuvent procéder par un mécanisme intermoléculaire. Par exemple, les temps de conversion sont réduits d'un facteur ≈ 2 , soit de 621 ± 30 min à 266 ± 20 minutes à 4 K, lorsque la concentration est augmentée d'un facteur 20 (1/2000 à 1/100) (30).

En augmentant la densité des molécules d'eau dans les sites substitutionnels du réseau cristallin de la matrice de gaz rare, les distances intermoléculaires H_2O-H_2O sont réduites. Dans le cas d'une matrice d'argon, lorsque le ratio $[H_2O]/[Ar]$ est supérieur à 1/1000, les molécules d'eau deviennent manifestement assez proches les unes des autres (en moyenne 20 Å) pour interagir entre elles. Rappelons que les distances moyennes entre deux molécules d'eau selon le ratio $[H_2O]/[Ar]$, et l'équivalence pour le système $H_2O@C_{60}$, sont rapportées au tableau 17 du chapitre 3. Des interactions intermoléculaires sont donc à l'origine de nouveaux mécanismes de couplage.

Les interactions en jeu sont les mêmes que dans le régime dilué, soit les couplages spin-spin et spin-rotation, mais cette fois-ci entre deux molécules situées dans des cages voisines. Dans le cas du couplage spin-rotation, il faut considérer l'interaction entre le champ magnétique causé par la rotation d'une molécule A avec le dipôle magnétique de spin des protons d'une molécule B. L'analogie pour l'interaction spin-spin est faite en considérant l'interaction entre les spins des deux protons de la molécule A et ceux de la molécule B.

Les Hamiltoniens de couplage spin-spin et spin-rotation intermoléculaires ont été présentés en 1956 par Motizuki et Nagamiya dans le but d'expliquer la conversion ortho-para de l'hydrogène solide (98). Afin de considérer l'effet de la concentration, les auteurs proposent avant tout de calculer la norme du couplage en considérant une paire de molécules voisines puis ensuite de multiplier le couplage par le nombre de paires situées à la même distance. Ils réussissent à bien reproduire le taux de conversion de l'hydrogène solide, avec une valeur théorique de 1.94%/heure contre 1.75%/heure mesuré expérimentalement .

Une mesure de l'effet catalytique d'une espèce paramagnétique sur la conversion para-ortho de l'hydrogène en fonction du nombre de plus proches voisins et de la distance a été effectuée par Li *et al.* en 2011 (99). En fait, les auteurs ont synthétisé 7 dérivés de l'endofullerène $H_2@C_{60}$ contenant un groupement nitroxyde, espèce paramagnétique, greffé à la surface du C_{60} . À l'aide de ces complexes, ils ont été capables de moduler la distance entre le centre de masse de l'hydrogène et de l'oxygène radicalaire paramagnétique o du groupement nitroxyde. En mesurant les cinétiques de conversion para-ortho à l'aide de la résonance magnétique nucléaire, les auteurs ont trouvé que la dépendance du logarithme de la constante de vitesse k_{po} en fonction de la distance radical-centre de masse de H_2 est linéaire. De plus, la présence de deux fonctions nitroxides situées à la même distance diminue le temps de conversion d'environ un facteur 2 (30 ± 2 h vs 18 ± 3.5 h). Cette

dépendance confirme le modèle de conversion intermoléculaire proposé par Motizuki et Nagamiya en 1956 (98).

Adapté à la molécule d'eau, le couplage spin-rotation est estimé avoir une valeur de deux ordres de grandeur plus faible que le couplage spin-spin entre les protons (30). Puisqu'il est possible de négliger l'interaction spin-rotation, la conversion des isomères de spin nucléaire dans le régime concentré est alors dominée par une interaction dipolaire magnétique entre les spins nucléaires.

De plus, seules les molécules d'eau ortho possèdent un moment magnétique de spin total non-nul ($I = 1$). Ainsi, elles seules peuvent alors créer un champ magnétique pouvant coupler les états de spin nucléaire d'une molécule voisine. Comme la conversion d'une molécule ortho ou para est causée par la présence d'une molécule ortho agissant comme catalyseur, il est possible de proposer le mécanisme de conversion suivant :



À haute concentration, ce mécanisme de conversion est toujours accompagné du couplage spin-rotation intramoléculaire présenté auparavant. Les mesures des cinétiques de conversion dans le régime concentré présentent donc des contributions issues du couplage spin-spin intermoléculaire (équation 4.6) et du couplage spin-rotation intramoléculaire (équation 4.4). L'intégration de la loi de vitesse globale, démarche exhaustive, a été réussie par Dr Cédric Pardanaud et Pr Xavier Michaut en exprimant la concentration de l'isomère ortho en fraction de population ortho (n_o) (100) :

$$n_o(t) = \frac{n_{eq} + \frac{\gamma_{intra}^{eff}}{K_{inter}^{eff}} \epsilon e^{-(n_{eq} K_{inter}^{eff} + \gamma_{intra}^{eff})t}}{1 - \epsilon e^{-(n_{eq} K_{inter}^{eff} + \gamma_{intra}^{eff})t}} \quad [4.7]$$

avec ϵ :

$$\epsilon = \frac{n_o(0) - n_{eq}}{n_o(0) + \frac{\gamma_{intra}^{eff}}{K_{inter}^{eff}}} \quad [4.8]$$

où n_{eq} et $n_o(0)$ sont respectivement la fraction de la population ortho à l'équilibre et celle initiale, alors que γ_{intra}^{eff} et K_{inter}^{eff} sont les constantes de vitesse effectives (aller + retour) du mécanisme

intramoléculaire et intermoléculaire, respectivement. Bien que l'équation cinétique semble complexe, quatre variables sont nécessaires afin d'exprimer l'évolution de la fraction de population ortho dont n_{eq} qui peut facilement être déterminée expérimentalement. De plus, à partir des mesures cinétiques dans le régime dilué, il est possible de fixer le paramètre γ_{intra}^{eff} .

La difficulté avec ce modèle est de convertir l'intensité du signal mesuré spectroscopiquement en fraction de population ortho n_o . Il a été vu au chapitre 1, sous-section 1.2.2, que l'intensité d'une transition est proportionnelle à la population de l'état initial ainsi qu'à la force de raie ($S_{i \rightarrow f} = n_i F_{i \rightarrow f}$ équation 1.24). La croissance de la glace et la superposition des raies rendent la détermination expérimentale des forces de raie difficile. En première approximation, les forces de raie pour les transitions rovibrationnelles de l'eau en phase gazeuse peuvent être utilisées. Elles sont tabulées dans la base de données HITRAN (57).

4.2.4 Rotateur confiné

Dans la première partie de ce mémoire, l'étude de la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau dans de nouveaux milieux de confinement avait été justifiée afin d'élucider le rôle du potentiel de confinement sur l'énergie de l'état translationnel et son couplage avec les états rotationnels. Comme montré à la figure 39, l'énergie translationnelle de H_2O dans l'argon se situe beaucoup plus près des états rotationnels peuplés de l'eau ($J \leq 2$) aux températures sondées expérimentalement que celles de H_2O dans le fullerène. Étant donné que les perturbations sont d'autant plus fortes que l'écart en énergie entre les niveaux considérés est petit, il est attendu que les cinétiques de conversion de l'eau dans l'argon soient plus rapides.

En effet, une forte perturbation de l'état rotationnel 0_{00} impacte à la fois les énergies rotationnelles, mais également le mélange des fonctions d'onde. Il est important de mentionner que le modèle du rotateur confiné **ne permet pas** le mélange des fonctions d'onde de spin ortho et para. Le calcul se fait selon deux jeux de fonctions d'onde séparés.

En phase gazeuse, le couplage spin-rotation entre les états fondamentaux para 0_{00} et ortho 1_{01} est interdit. Par contre, suite aux mélanges des fonctions d'onde issus du confinement, l'état 0_{00} doit être représenté par une superposition des états 0_{00} et $1_{11}, 0_1$. Comme ce niveau possède maintenant un caractère 1_{11} et que le couplage spin-rotation permet son interaction avec le niveau ortho 1_{01} , une nouvelle voie de conversion apparaît, directement entre les niveaux 0_{00} et 1_{01} comme représentée à la figure 39 par les flèches magenta (10). À partir de l'équation 4.3, il est possible de voir qu'un nouveau couplage entre une paire de niveaux ortho et para, V_{o-p} , permet d'accélérer les taux de conversion des ISN.

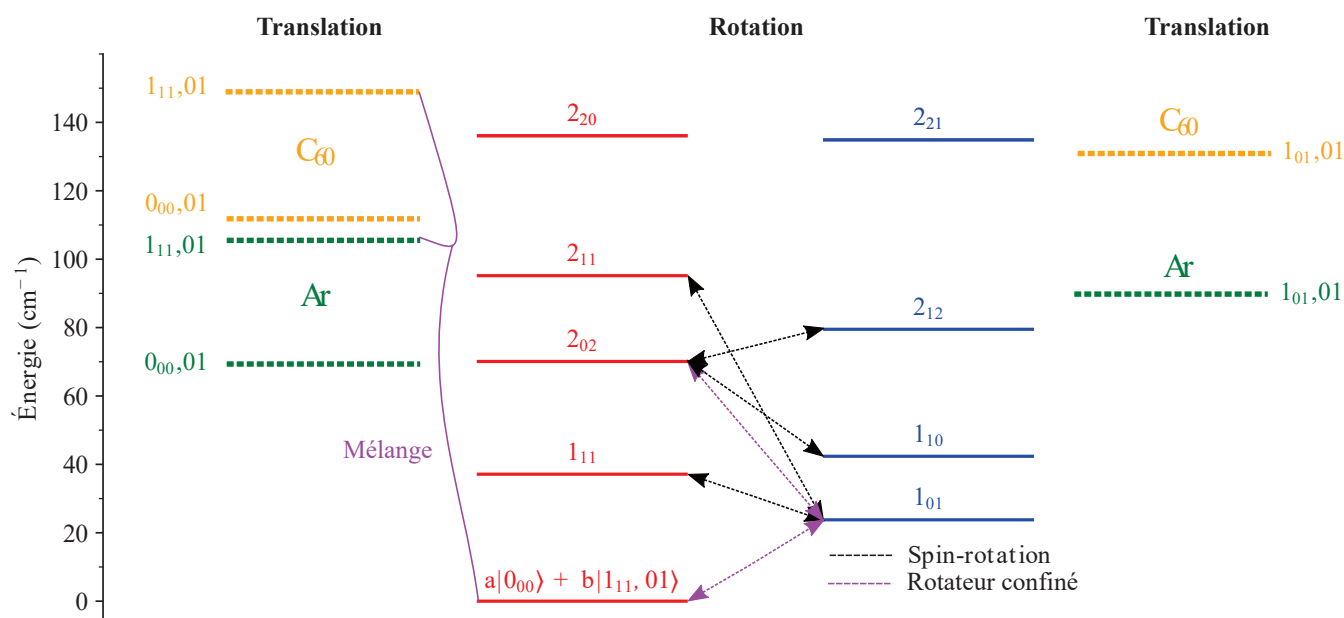


Figure 39 Comparaison des énergies des modes translationnels de l'eau confinée dans une matrice d'argon (vert) et dans une cage de fullerène C_{60} (orange) calculées selon les calculs DF-MP2, gracieusement réalisés par Yulia Kalugina, avec les énergies des modes rotationnels mesurés en phase gazeuse (rouge pour les états para et bleu pour les états ortho) (49). Les flèches noires indiquent les couplages possibles entre les états ortho et para calculés selon Curl *et al.* (26) et celles en magenta, les couplages additionnels déterminés par Dr Wespiser pour l'eau confinée dans l'Ar à partir du modèle du rotateur confiné (10).

Les différents coefficients de la combinaison linéaire des fonctions d'onde décrivant l'état fondamental 0_{00} du rotateur confiné dans une matrice d'argon (9, 10), dans le fullerène, sont donnés dans le tableau 22. Ainsi, due à la contribution plus importante du niveau excité rotranslationnel $|1_{11}, 01\rangle$ dans la composition de l'état para fondamental causée par le couplage rotation-translation, on s'attend à ce que la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau en matrice d'argon soit plus rapide que dans le C_{60} .

Tableau 22 Composition de la fonction d'onde de l'état para fondamental $|0_{00}\rangle$ pour H_2O confiné dans différents environnements obtenue à l'aide du modèle du rotateur confiné.

Environnement	k ($J.m^{-2}$)	dci (pm)	$ 0_{00}\rangle$	$ 1_{11}, 01\rangle$
Ar (9, 10)	4	9.8	0.939	0.059
C_{60}	13	2.0	0.993	0.007

4.3 Résultats

La présente section fournit les résultats de l'étude des cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau confinée dans une cage de fullerène. Une exploration à différents taux de dilution, avec notamment un régime dilué (1% de taux de remplissage) et un régime concentré (50% de taux de remplissage), permet, grâce aux observations mentionnées dans le chapitre précédent, de comprendre les interactions intra- et inter-moléculaires en jeu.

Il est important de rappeler que le suivi de l'intensité d'une transition rovibrationnelle en fonction du temps est seulement valide lorsque la température de consigne finale a été atteinte. Par exemple, pendant une conversion suite à un recuit de 7.5 K à 20 K, les spectres acquis pendant le changement de température ne sont pas considérés lors de l'analyse cinétique. De plus, une correction de la ligne de base des spectres IR ainsi qu'une soustraction du signal dû à la croissance de glace d'eau sur l'échantillon sont nécessaires. Ces corrections permettent de réduire les variations aberrantes de signal dues par exemple au changement de sensibilité du détecteur lors de son remplissage en azote liquide. La correction due à la croissance de la glace s'effectue en régressant une droite sur les intensités des raies intégrées en fonction du temps d'acquisition pour retrancher la contribution venant de la déposition de vapeur d'eau et la formation de glace sur l'échantillon. Lorsque l'état de spin atteint l'équilibre, l'évolution du signal est seulement proportionnelle à la croissance de la glace (croissance linéaire) sur la surface de l'échantillon.

4.3.1 Régime dilué

En se basant sur l'absence des évidences dans les spectres de certains phénomènes d'interactions intermoléculaires lors de l'attribution des transitions rovibrationnelles, il est raisonnable de croire que la conversion des ISN de H₂O pour l'échantillon à 1% de taux de remplissage devrait s'effectuer par un mécanisme unimoléculaire. Comme cela a été observé dans ce régime pour les matrices de gaz rares, il est attendu que l'évolution du signal suive un modèle cinétique d'ordre 1 réversible représenté par une dépendance exponentielle (équation 4.5). La figure 40 montre à la fois l'évolution de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au cours d'une conversion suite à une trempe de 45 K \rightarrow 6 K, mais également l'aire sous la courbe du signal qui suit une loi exponentielle avec un temps de conversion de 1006 ± 6 min. Le suivi de l'aire sous la courbe est préconisé au lieu du maximum d'intensité de la transition afin d'inclure les phénomènes d'élargissement, de déplacement et de changement de structure fine des raies. L'augmentation de l'absorbance intégrée indique qu'il y a un enrichissement de l'isomère de spin nucléaire para pendant la conversion à 6 K après une trempe de 45 K. Le modèle cinétique représente de manière très satisfaisante l'évolution temporelle de la

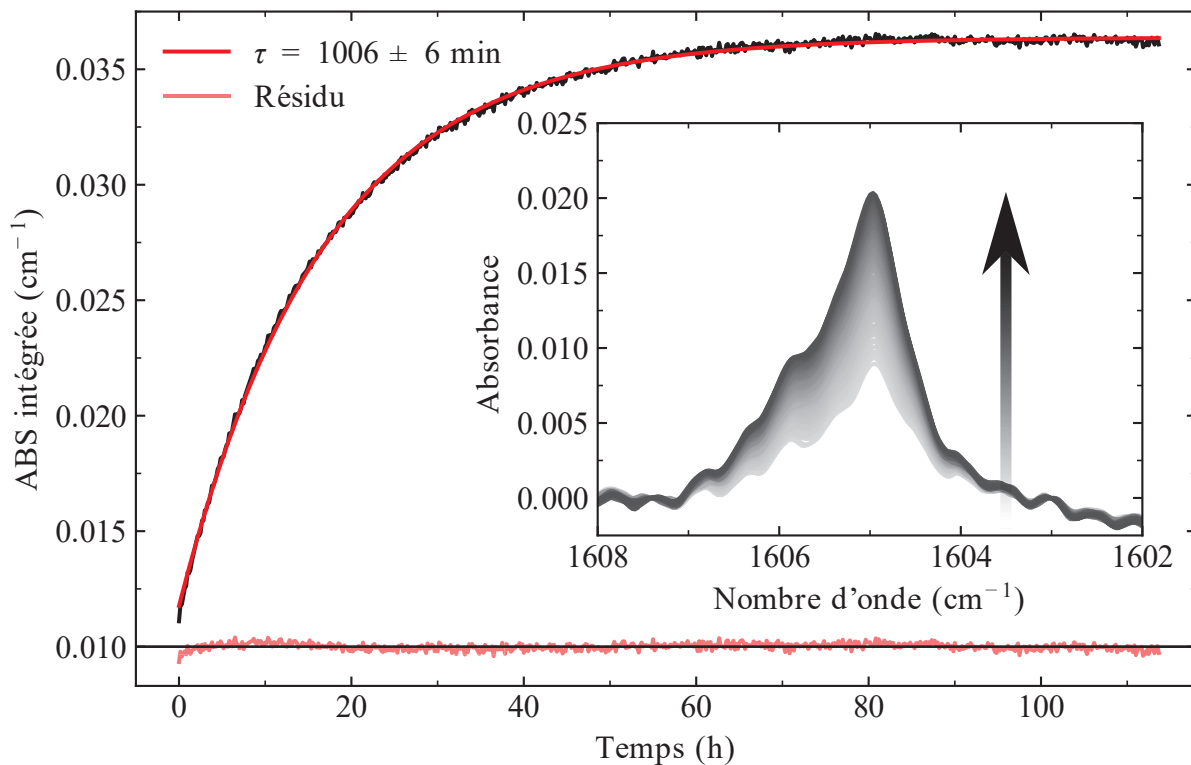


Figure 40 Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température 45 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 1% de taux de remplissage en H_2O des cages. Un temps de conversion de 1006 ± 6 min est obtenu avec une régression exponentielle simple (équation 4.5).

population du niveau 0_{00} . Il est important de souligner que le système évolue pendant plus de 4 jours avant d'atteindre l'équilibre. La cinétique de conversion est suffisamment lente pour d'être observée spectroscopiquement, mais malgré tout plus rapide que celle prédite pour l'eau en phase gazeuse en considérant seulement le couplage spin-rotation ($\approx 3 \times 10^6$ années à 100 K (93)).

Des temps de conversion ont été extraits sur une gamme de température entre 4.5 K et 25 K et ils sont répertoriés dans le tableau 23 et la figure 45. Lorsque la température est augmentée, les cinétiques de conversion sont accélérées (diminution du temps de conversion). Ce phénomène est expliqué par la distribution des populations dans les niveaux rotationnels excités qui se convertissent plus rapidement. À très basse température, seuls les états fondamentaux sont peuplés limitant les voies de conversion possibles. Par contre, lorsque la température est augmentée, les niveaux supérieurs deviennent peuplés et ils ouvrent donc de nouveaux canaux de conversion (voir figure 39).

De plus, en se basant sur les observations de la dépendance des temps de conversion en fonction

de la température pour l'eau confinée dans l'argon, les processus de conversion sont gouvernés par une loi arrhéniennienne (101). Suite à la détermination des taux de conversion ortho vers para, k_{op} , et para vers ortho, k_{po} (k_f et k_r dans l'équation 4.4 respectivement), Turgeon *et al.* rapportent des énergies d'activation dans deux régimes de température ($T < 10$ K et $T > 10$ K) (101). Les énergies d'activation dans le régime à basse température sont $E_{A_{op}} = 0 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{A_{po}} = 23 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et ceux dans le régime à haute température $E_{A_{op}} = 47 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{A_{po}} = 65 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. En superposant ces énergies d'activation sur le diagramme des niveaux rotationnels de l'eau confinée dans une matrice d'argon, les auteurs ont déterminé que la conversion des isomères de spin nucléaire semblerait avoir lieu entre les états $0_{00} \leftrightarrow 1_{01}$ et 2_{02} ou LO-para $\leftrightarrow 2_{12}$. Dans l'encadré de la figure 41, il est possible de voir une représentation arrhéniennienne des constantes de vitesse extraite en fonction de l'inverse de la température des ISN de l'eau confinée dans le fullerène. À partir des régressions linéaires, il est possible d'extraire deux énergies d'activation ($E_{A_{op}} = 2.1 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{A_{po}} = 26.2 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$). Les barrières d'activation sont similaires à celles obtenues pour $\text{H}_2\text{O}@\text{Ar}$ à basse température suggérant l'implication des mêmes états rotationnels lors de la conversion. Avec les données présentement acquises, il n'est pas possible de distinguer deux régimes de dépendance des constantes de vitesse en fonction de la température comme ce fut le cas dans l'argon (101).

Il est important de rappeler que les travaux de recherche sur l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ ont été motivés afin de valider l'implication du couplage rotation-translation RTC dans le mécanisme de conversion et ses cinétiques. Comme l'énergie du mode LO dépend de la taille de la cavité, de l'information importante peut être obtenue en comparant différents milieux de confinement. Les temps de conversion obtenus dans le régime dilué pour une concentration 1/5000 ($[\text{eau}]/[\text{Argon}]$) (9) sont comparés à ceux obtenus dans le fullerène à la figure 41. À toutes les températures, les temps de conversion sont plus courts dans l'Ar. Cette accélération des vitesses de conversion avait été prédite par le modèle du rotateur confiné pour lequel une contribution plus importante de l'état translationnel $1_{11,01}$ dans la composition de l'état para fondamental avait été calculée utilisant des paramètres pour décrire l'argon comme le milieu de confinement. Les temps de conversion sont, via le couplage entre les états fondamentaux 0_{00} (para) et 1_{01} (ortho), dépendants de ce mélange des fonctions d'onde décrivant l'état para fondamental issu du RTC.

4.3.2 Régime concentré

Suite à l'étape de fermeture des cages lors de la synthèse, des échantillons d'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ à hautes concentrations en eau sont obtenus. La première synthèse du composé a permis d'obtenir un taux de remplissage en eau d'environ la moitié des cages (50%). Par la présence de certaines

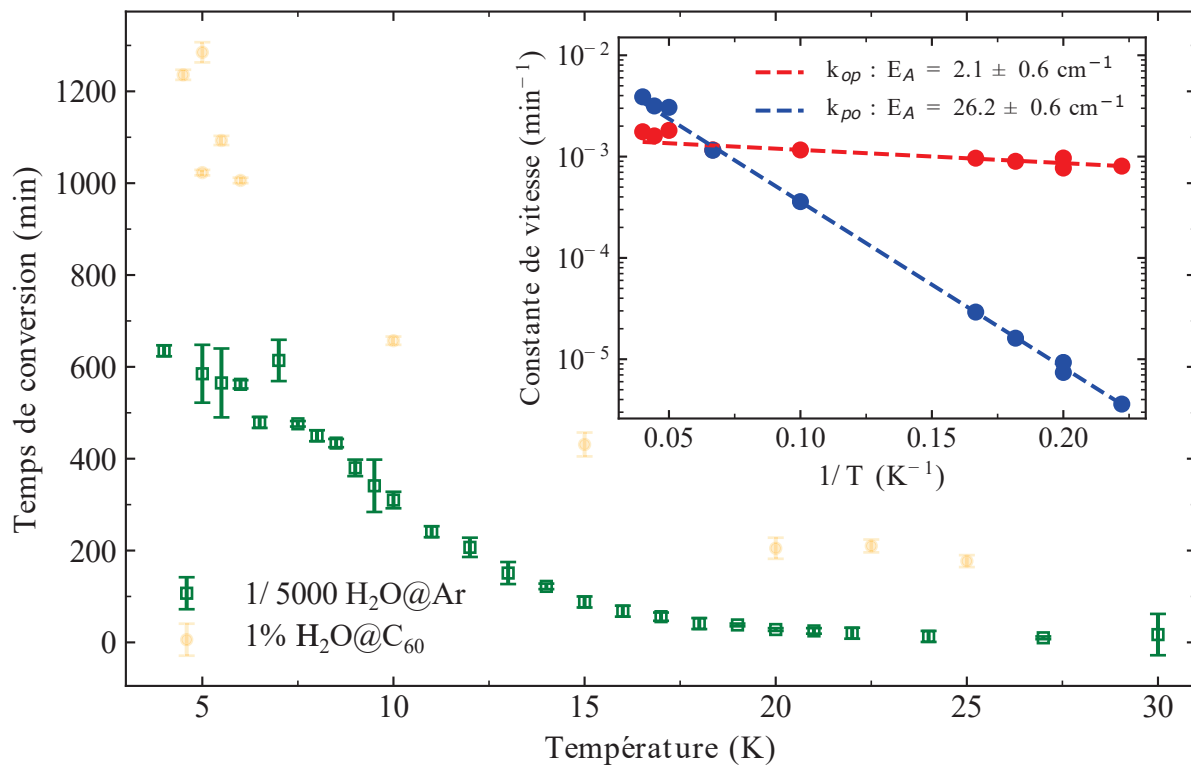


Figure 41 Temps de conversion obtenus pour l'eau confinée dans le fullerène (1% de taux de remplissage) et dans une matrice d'argon (1/5000) suite à une régression exponentielle de l'intensité de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 (9). L'encadré est une représentation arrhéniennienne des constantes de vitesse ortho vers para, k_{op} , et para vers ortho, k_{po} , des isomères de spin nucléaire de H₂O@C₆₀.

signatures spectroscopiques, par exemple la perturbation du profil de raie, et en comparant les distances interatomiques et les paramètres de maille des cristaux de C₆₀ et d'argon (chapitre 3), il est raisonnable de penser que les molécules d'eau sont assez proches les unes des autres pour interagir lorsque le taux de remplissage est élevé. Malgré la grande distance intermoléculaire ≈ 10 Å (59) par rapport aux distances de formation de ponts hydrogènes dans la phase liquide ≈ 2.8 Å (102) pour deux molécules d'eau, les interactions dipolaires électriques intermoléculaires entre les molécules d'H₂O sont présentes dans le régime concentré. Le modèle théorique de Felker et Bačić prédit la perturbation due à une interaction dipolaire électrique sur les états rotranslotionnels de H₂O@C₆₀ solide (voir chapitre 1, section 1.4.1) (52, 65).

Idéalement, une étude cinétique sur une très grande plage de taux de remplissage d'eau des cages, par exemple dans le cas présent entre 0 et 100%, devrait être effectuée afin de bien distinguer le régime dilué, où les temps de conversion ne varient pas en fonction de la concentration, et le régime concentré, où l'augmentation du taux de remplissage catalyse les cinétiques de conversion.

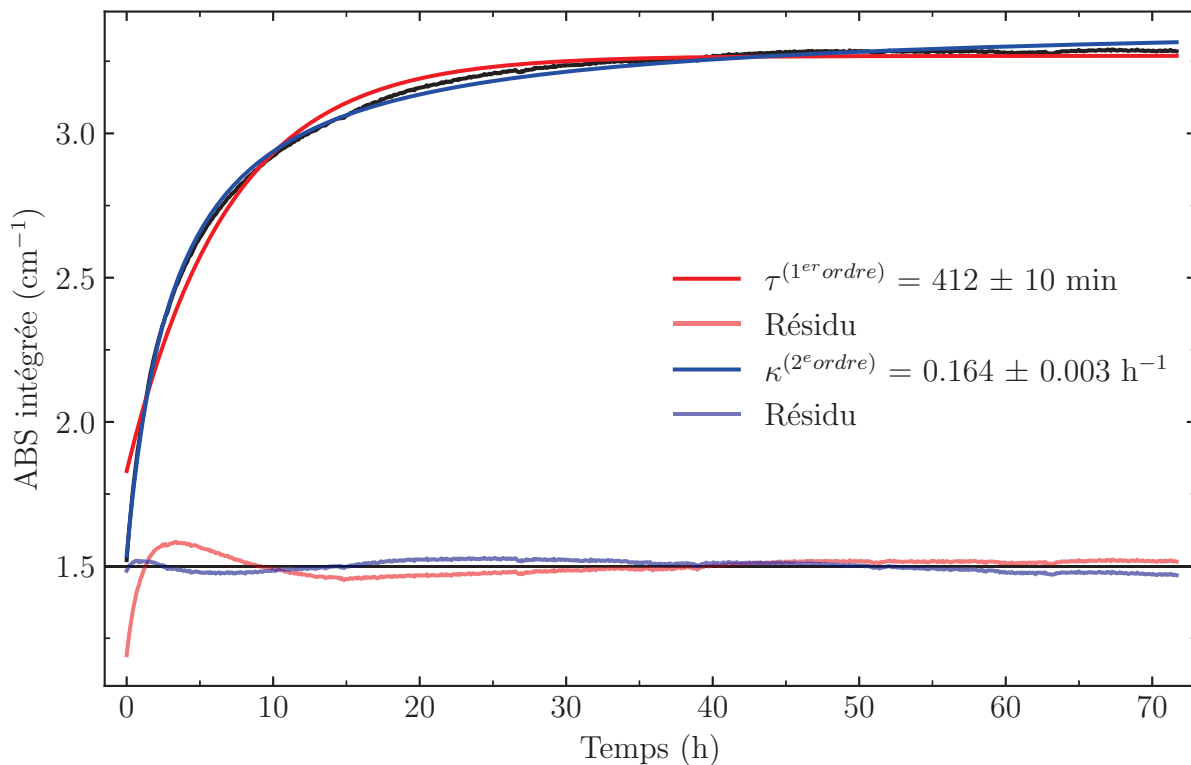


Figure 42 Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température $20 \text{ K} \rightarrow 6 \text{ K}$ d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H_2O des cages. Un temps de conversion $\tau^{(1^{\text{er}} \text{ ordre})}$ de $412 \pm 10 \text{ min}$ est obtenu avec une régression exponentielle simple (équation 4.5) tandis que le coefficient de vitesse $\kappa^{(2^{\text{e}} \text{ ordre})}$ de $0.164 \pm 0.003 \text{ h}^{-1}$ est obtenu avec une régression d'une cinétique d'ordre deux non réversible (équation 4.1).

L'intérêt d'étudier différentes concentrations dans le régime concentré est de voir si l'effet catalytique est linéairement proportionnel à la concentration des molécules d'eau comme prédit dans le modèle de Motizuki et Nagamiya (98) et s'il existe un seuil à partir duquel l'accélération des cinétiques est "saturée".

La figure 42 montre l'évolution du signal de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température de $20 \text{ K} \rightarrow 6 \text{ K}$ mais, cette fois-ci, pour un échantillon à 50% de taux de remplissage. L'évolution cinétique dans les mêmes conditions a été présentée pour un échantillon à 1% à la figure 40. Une différence flagrante est observée sur le temps nécessaire pour que le système atteigne l'équilibre. Dans le régime dilué, le temps de demi-vie suite à la trempe à 6 K, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la moitié des molécules para se soit convertie, est de 3.6 h tandis qu'il est de 2.2 h dans le régime concentré. En augmentant la concentration en molécules d'eau, autrement dit en favorisant les interactions dipôle-dipôle magnétiques en diminuant les distances intermoléculaires

Tableau 23 Temps de conversion (min) obtenus pour différents taux de dilution d'H₂O@C₆₀. τ_1 et τ_2 correspondent aux taux de conversion extraits par le modèle d'une somme de deux exponentielles simples.

Température (K)	1%	10%	50% (τ_1)	50% (τ_2)
4.5	1236 \pm 11	-	-	-
5	1023 \pm 6 (1285 \pm 22)	-	727 \pm 9	124 \pm 2
5.5	1093 \pm 10	737 \pm 33	-	-
6	1006 \pm 6	-	582 \pm 9	96 \pm 1
7.5	-	707 \pm 170	-	-
8	-	-	361 \pm 7	80 \pm 2
10	657 \pm 9	388 \pm 266	308 \pm 7	75 \pm 1
12.5	-	-	171 \pm 4	47 \pm 1
13.5	-	-	152 \pm 6	42 \pm 1
15	431 \pm 26	248 \pm 90	103 \pm 5	31 \pm 1
20	205 \pm 23	92 \pm 45	62.3 \pm 0.9 (55 \pm 2)	-
25	177 \pm 13	64 \pm 5	37.9 \pm 0.6	-
30	-	-	27.5 \pm 0.6	-
35	-	-	20.1 \pm .4	-
40	-	-	15 \pm 1	-
45	-	-	12.6 \pm 0.6	-

entre les molécules d'eau adjacentes, les cinétiques de conversion sont bel et bien accélérées.

Sur la figure 42, deux différents modèles ont été ajustés à l'évolution du signal, soit le modèle de conversion unimoléculaire du premier ordre réversible (équation 4.5) et le modèle du second ordre non réversible (équation 4.1), initialement proposé par Mamone *et al.* (78). Malgré que ce dernier ait déjà été invalidé en raison de sa irréversibilité, il peut être justifié ici vu la forte inhibition de la conversion $p \rightarrow o$ à 6 K. L'accord entre les modèles et les données expérimentales en début de conversion reste malgré tout peu satisfaisant comme montré par les résidus des régressions. Même si le mécanisme de conversion bimoléculaire non réversible est en meilleur accord que le modèle de conversion unimoléculaire, les écarts aux données expérimentales sont significatifs et suffisants pour conclure que le mécanisme de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau confinée dans le fullerène à un taux de remplissage de 50% n'est ni celui d'une conversion d'ordre 1 réversible ni celui d'une conversion du second ordre non réversible.

Malheureusement, le modèle cinétique d'ordre pseudo-deux mixte considérant les interactions intramoléculaires et intermoléculaires préalablement présenté (équation 4.6) n'a pas pu être ajusté adéquatement aux évolutions des signaux des transitions rovibrationnelles mesurées. L'auteur n'a pas été en mesure d'obtenir des coefficients de vitesse plausibles, notamment dû au fait que l'estimation des populations ortho est difficile à obtenir. Des efforts sont encore à mettre afin de

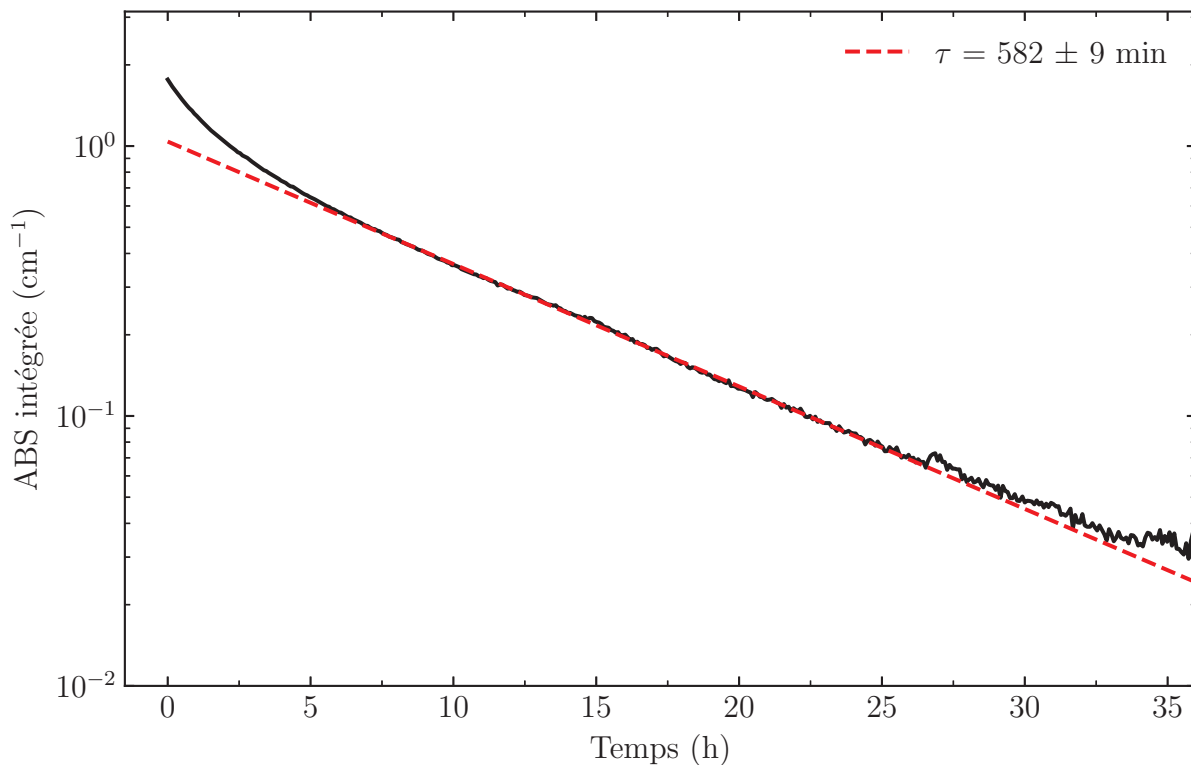


Figure 43 Évolution du signal intégré ($I_{eq} - I(t)$) de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température $20\text{ K} \rightarrow 6\text{ K}$ d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H_2O des cages. Un temps de conversion de $582 \pm 9\text{ min}$ est obtenu avec une régression linéaire.

contraindre certains paramètres améliorant ainsi la régression.

Suite à des nombreuses réflexions, le patron, Prof. Ayotte, propose d'afficher l'absorbance intégrée selon une échelle semi-logarithmique afin de déterminer si, après un certain temps, la conversion est seulement dirigée par le mécanisme unimoléculaire. La linéarisation d'une équation d'ordre 1 réversible est effectuée par un affichage semi-logarithmique de $I_{eq} - I(t)$ (équation 4.5). Conceptuellement, immédiatement suite à une trempe de température, la conversion est majoritairement due à l'interaction spin-spin intermoléculaire entre les nombreuses molécules ortho voisines présentes à 50% de taux de remplissage. Après un certain temps, en considérant que les isomères de spin nucléaire ne peuvent pas diffuser dans l'espace, du fait qu'ils sont piégés, les molécules d'eau ortho non converties deviennent isolées les unes des autres. Les distances intermoléculaires deviennent alors trop importantes pour que l'interaction magnétique spin-spin intermoléculaire ne cause la conversion. La conversion ne peut alors seulement avoir lieu par le biais de l'interaction spin-rotation intramoléculaire résultant en un mécanisme unimoléculaire d'ordre 1 réversible en fin de conversion.

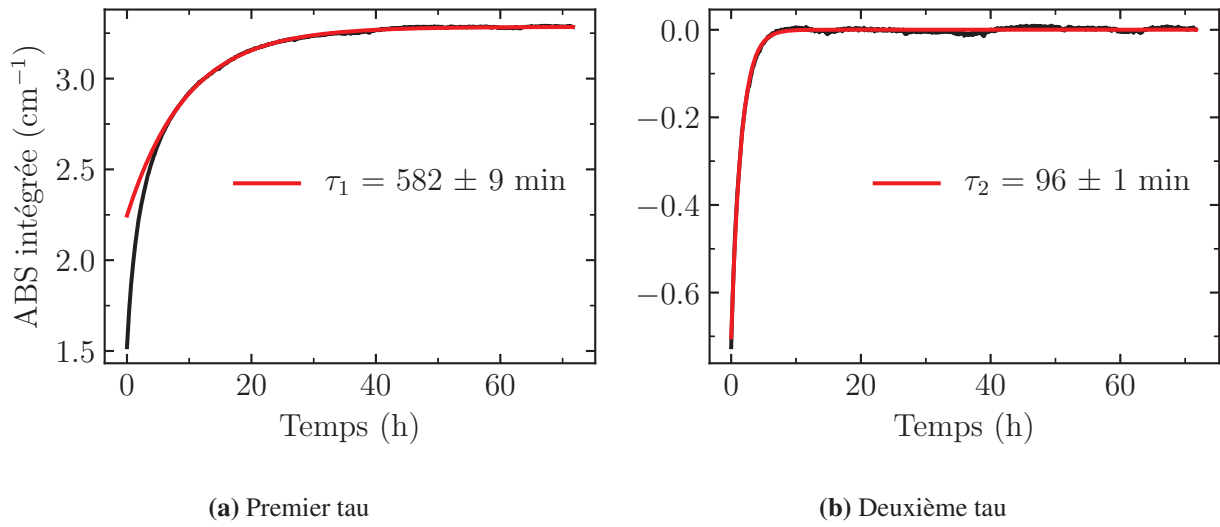


Figure 44 Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite d'une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H_2O des cages. Un temps de conversion de 582 ± 9 min et 96 ± 1 min est obtenu avec une régression d'une somme de deux exponentielles simples. La courbe du graphique de droite est le résidu de l'ajustement de la courbe du graphique de gauche.

La figure 43 montre l'évolution de l'intensité intégrée de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 (20 \rightarrow 6 K) présentée à la figure 42 selon cet affichage semi-logarithmique ($I_{eq} - I(t)$). Seules les 35 premières heures sont affichées par souci de clarté. Deux régimes de conversion sont clairement observés. Entre 0 et 5 h, l'évolution du signal subit une décroissance rapide tandis qu'après 5 h, le signal décroît exponentiellement dans le temps. La droite en rouge est le résultat d'une régression linéaire, droite qui coïncide très bien avec les données expérimentales. L'écart au-delà de ~ 27 h est dû à l'opération mathématique \log sur une valeur qui tend vers 0 ($I_{eq} - I(t)$). À l'aide de cette transformation, il est possible d'extraire un premier temps de conversion de 582 ± 9 min, qui, à première vue, correspondrait au temps de conversion unimoléculaire. Curieusement, en consultant le tableau 23, un temps de conversion de 1006 ± 6 min a été obtenu à 6 K dans le régime dilué (1% de taux de remplissage). Malgré le fait que les cinétiques sont bel et bien représentées par une évolution exponentielle simple en fin de conversion pour un échantillon ayant un taux de remplissage de 50%, les taux de conversion unimoléculaire obtenus avec l'échantillon à une concentration de 50% sont plus rapides que ceux à 1%. Cela suggère que la présence de molécules d'eau para dans les cages voisines d'une molécule d'eau ortho peut influencer significativement son taux de conversion.

Suite à l'obtention du taux en fin de conversion, soit $\tau = \frac{1}{k} = 582 \pm 9$ min, il est possible de décrire les cinétiques mixtes en superposant la régression exponentielle comme montrée à la figure 44 (a).

La figure de droite **(b)** représente le résidu de l'ajustement de l'évolution du signal par une exponentielle (τ_1) ainsi que la régression d'une deuxième évolution exponentielle (τ_2). L'ajustement de la courbe représente fort bien le résidu expérimental. Un temps de conversion beaucoup plus rapide est aussi obtenu, soit de 96 ± 1 min en début de conversion en régime concentré. Le modèle est celui proposé par Suzuki *et al.* (23), soit les cinétiques de conversion à basses températures sont représentées par la somme de deux exponentielles simples (somme de deux cinétiques du premier ordre). Comme il a été mentionné à la section 4.1, aucun mécanisme de conversion réel ne peut représenter ce modèle cinétique invalidant ainsi ce dernier.

Une hypothèse plausible expliquant ce modèle est qu'initialement, la conversion est catalysée par l'abondance des molécules ortho à proximité des molécules se convertissant. Après un certain temps, la conversion procède maintenant indépendamment de cette interaction avec les molécules ortho voisines, mais accélérée, en comparaison avec la conversion dans le milieu dilué, par la présence de molécule d'eau para dans les cages voisines. Cette hypothèse permet d'expliquer à la fois la présence de deux taux de conversion, mais également l'effet catalytique par rapport à l'échantillon dilué.

En sachant maintenant que les cinétiques de fin de conversion sont bel et bien gouvernées par un mécanisme unimoléculaire, il est raisonnable d'évaluer les cinétiques en début de conversion. Comme il a déjà été stipulé, la conversion au début de conversion peut être causée par une interaction intermoléculaire entre les nombreuses molécules ortho voisines en raison de leur grande abondance initiale. Par contre, il a été vu à la figure 42 que le modèle cinétique du second ordre non réversible reproduisait piètrement l'évolution du signal. Une deuxième analyse a été faite, mais cette fois-ci en portant une attention particulière à l'évolution du signal au début de conversion. La figure 46 montre la régression de l'équation cinétique du second ordre (équation 4.1) restreint sur les premières 15h suivant l'atteinte de la température finale de 6 K. L'évolution du signal est alors mieux reproduite contrairement à lorsque toute la plage temporelle est considérée (figure 42). Sur cette figure, dans l'encadré, il est également possible de voir l'évolution signal sous la forme linéarisée ($A/(I_p(t) - B)$) qui est très satisfaisante jusqu'à environ 15 h. Les interactions intermoléculaires H₂O-H₂O sont alors responsables de la conversion durant les premières heures, et ce, de façon non réversible en raison de la population de l'isomère ortho négligeable à 6 K (la valeur de l'OPR¹ théorique à 6 K est de 0.03).

Le tableau 24 répertorie les coefficients de vitesse extraits aux différentes températures. En augmentant la température, les cinétiques de conversion sont accélérées comme lors de l'étude cinétique de l'échantillon dilué. En comparant les résultats obtenus avec ceux mesurés par Mamone

1. OPR : ratio des populations des états ortho/para

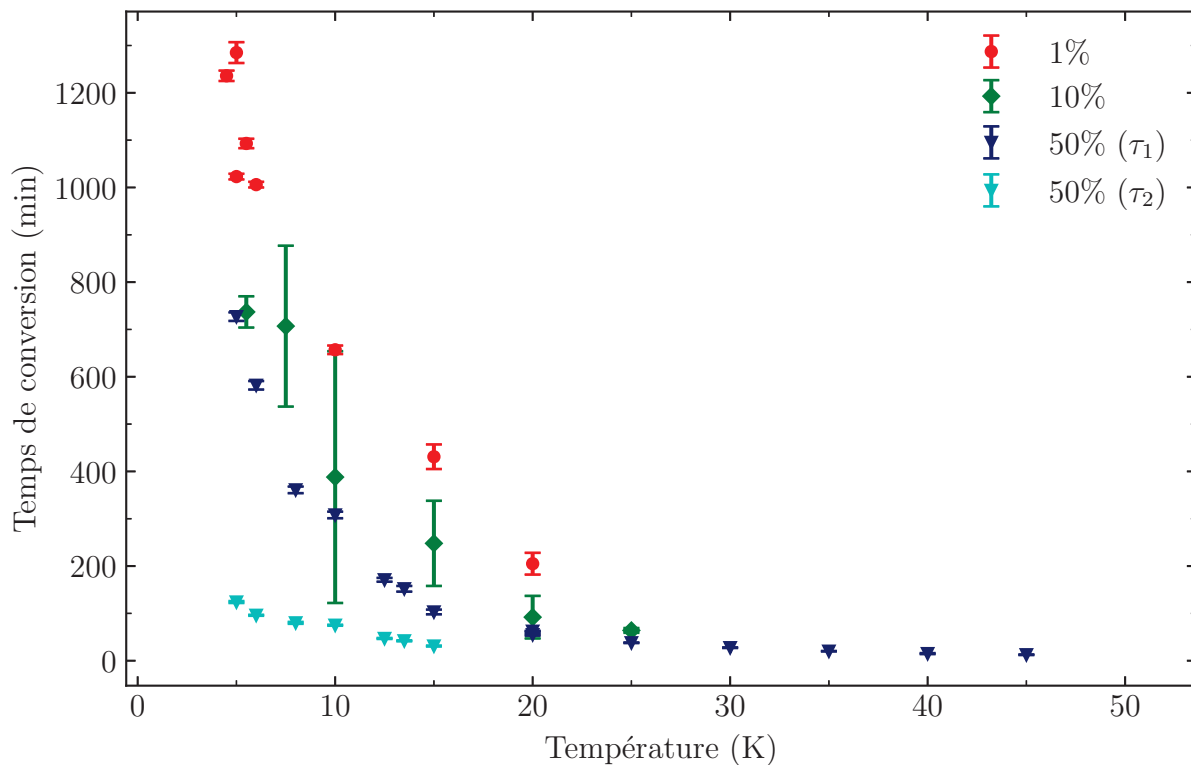


Figure 45 Temps de conversion obtenus à différentes concentrations en fonction de la température. Les barres d'erreur ont été obtenues suite à l'ajustement du modèle cinétique présenté à l'équation 4.5 (3σ). τ_1 (fin de conversion) et τ_2 (début de conversion) correspondent aux taux de conversion extraits par le modèle d'une somme de deux exponentielles simples

et al. (22), les coefficients de vitesse sont similaires. Il est important de souligner la différence dans les taux de remplissage $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}/\text{C}_{60}$ des échantillons analysés. Le plus faible taux de remplissage de ce travail (50%) comparé à celui de référence (90%) permet d'expliquer pourquoi le coefficient de vitesse est plus long à 10 K et 15 K. Par contre, à 5 K, le coefficient de vitesse mesuré est plus long pour l'échantillon à 90% que celui à 50% de taux de remplissage.

En résumé, les cinétiques dans le régime concentré en début de conversion sont régies par un mécanisme du second ordre non réversible ($2 \text{H}_2\text{O} (\text{o}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{p})$) tandis qu'en fin de conversion, le mécanisme est plutôt une évolution du premier ordre réversible ($\text{H}_2\text{O} (\text{o}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{p})$). Il est important de noter que ces modèles sont seulement valides dans les limites de début et de fin de conversion et ne permettent pas de représenter correctement l'évolution du signal du début à la fin de la conversion. Les cinétiques devraient donc plutôt être ajustées selon modèle cinétique d'ordre pseudo-deux mixte présenté à l'équation 4.6.

Une autre observation digne de mention est l'évolution du signal lors des recuits en température

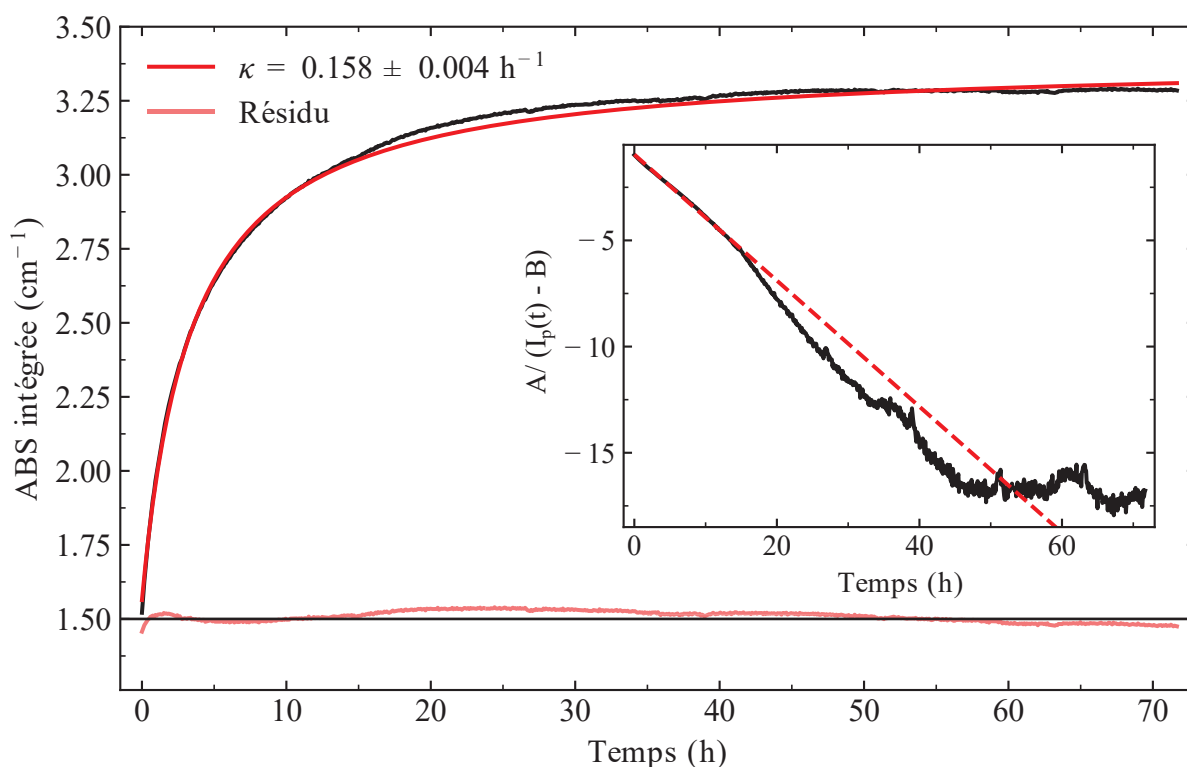


Figure 46 Évolution du signal intégré de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 suite à une trempe de température 20 K \rightarrow 6 K d'un échantillon à 50% de taux de remplissage en H_2O des cages. Un coefficient de vitesse κ de $0.158 \pm 0.004 \text{ h}^{-1}$ est obtenu avec une régression d'une cinétique d'ordre deux non réversible (équation 4.1). L'encadré est un affichage $(A/(I_p(t) - B))$ correspondant à une linéarisation de l'équation 4.1 satisfaisante jusqu'à 15 h.

Tableau 24 Coefficients de vitesse (h^{-1}) obtenus dans ce travail extraits par le modèle du second ordre non réversible (équation 4.1) comparés aux valeurs rapportées par Mamone *et al.* (22). Les taux de remplissage en H_2O des cages sont respectivement de 50% et de 90%.

Température (K)	κ (ce travail)	κ (Ref (22))
4.2	-	0.227 ± 0.007
5	0.136 ± 0.004	0.230 ± 0.007
6	0.158 ± 0.004	-
8	0.238 ± 0.004	-
10	0.309 ± 0.003	0.28 ± 0.01
12.5	0.57 ± 0.02	-
13.5	0.75 ± 0.04	-
15	1.04 ± 0.06	0.76 ± 0.04

$T \geq 20$ K (basse $T \rightarrow$ haute T). À ces températures, le changement de l'intensité des transitions, et donc des populations dans les états rotationnels, est bien reproduit par une régression d'une exponentielle simple représentant une conversion du premier ordre réversible. Il est important de rappeler que les recuits en température ne sont pas instantanés, ils sont effectués avec des rampes d'environ 2 K/min. Comme les cinétiques de conversion sont plus rapides à haute température en raison du comportement arrhénien, il est plausible qu'une proportion significative de molécules para se soient déjà converties avant l'acquisition du premier spectre à $t = 0$ h. Il se peut alors que la conversion due aux interactions intermoléculaires de second ordre ou due à la deuxième exponentielle simple (τ_2) observée à basse température soit terminée avant l'acquisition des premiers spectres à haute température. Pour cette raison, seulement un temps de conversion est obtenu en fin de conversion pour le régime concentré lorsque les cinétiques sont du premier ordre réversible.

La figure 45 montre tous les différents temps de conversion aux différentes températures obtenus à chacun des taux de remplissage (voir tableau 23). Les temps de conversion sont beaucoup plus longs dans le régime dilué (1%) que dans le régime concentré (50%). Les temps de conversion mesurés avec un taux de remplissage à 10%, qui est à la limite entre les régimes, sont également représentés. Ces données étant de moins bonne qualité, les incertitudes sur les temps de conversion sont beaucoup plus grandes.

4.4 Retour sur les travaux antérieurs

Il a été vu, au début de ce chapitre, que la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau encapsulée dans le fullerène a déjà été le sujet de plusieurs publications scientifiques. Via différentes méthodes spectroscopiques, ou des mesures de changement de propriétés du $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ solide, des temps de conversion ont été obtenus suite à l'ajustement de divers modèles cinétiques. Il est alors intéressant de comparer les évolutions cinétiques obtenues dans ce mémoire avec celles disponibles dans la littérature. Seule une comparaison avec les modèles cinétiques d'ordre 1 est considérée ici. La figure 47 montre les temps de conversion obtenus par l'auteur, préalablement présentés à la figure 45, auxquels s'ajoutent les temps de conversion rapportés par les différents groupes de recherche.

Il existe une bonne correspondance entre les mesures expérimentales même si les teneurs en molécules d'eau dans les cages sont différentes. Pour un échantillon avec un taux de remplissage de 100% (Suzuki *et al.*), les temps de conversion sont très similaires à ceux obtenus ici à 50% (23). En plus, le modèle cinétique ajusté est le même que celui utilisé dans cet ouvrage (somme de deux exponentielles simples). Les cinétiques de conversion semblent alors ne plus dépendre de la

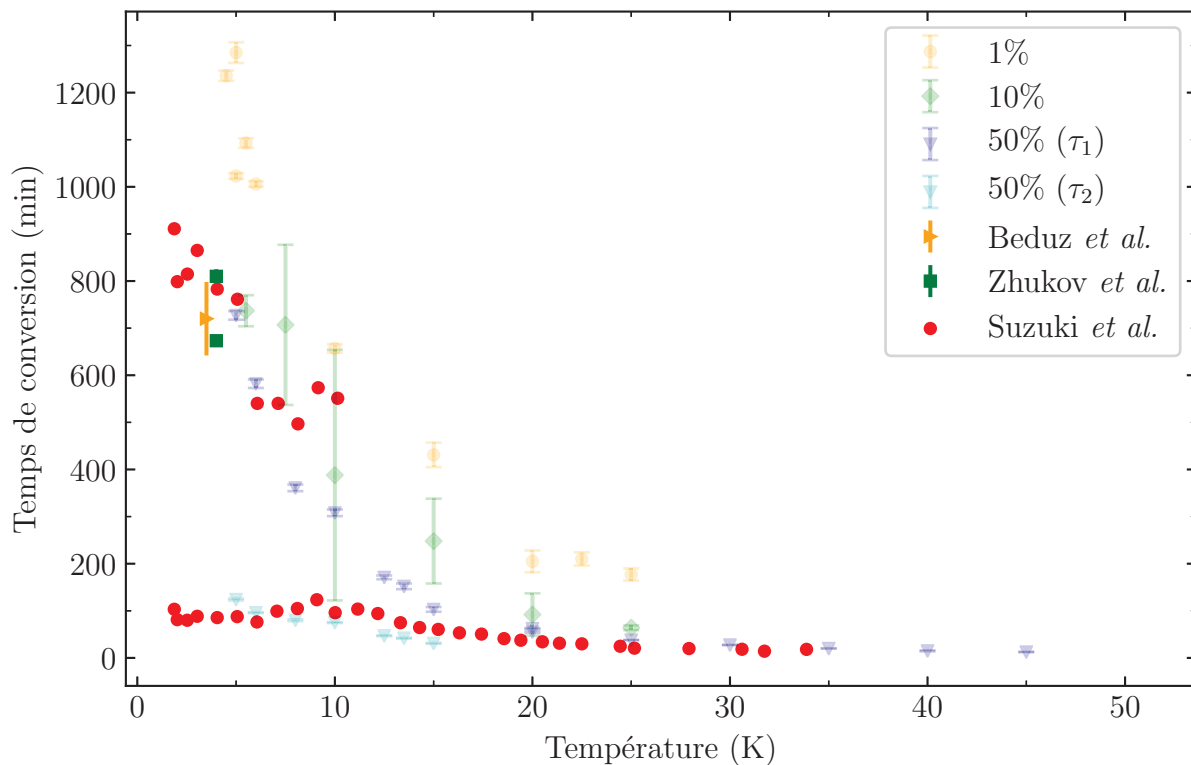


Figure 47 Comparaison des temps de conversion obtenus à différents taux de dilution dans ce mémoire avec ceux rapportés dans la littérature. Les taux de remplissage d' $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans les ouvrages sont : Beduz *et al.* : 60% (19), Zhukov *et al.* : 5% (21) et Suzuki *et al.* : 100% (23).

concentration pour une concentration supérieure à 50%. Le temps de conversion rapporté par Beduz *et al.* (720 ± 80 min) à 3.5 K pour un échantillon à 60% de taux de remplissage confirme cette saturation. Étonnamment, les deux temps de conversion obtenus par Zhukov *et al.* à 4 K, correspondant à l'ajustement du signal ortho (673 ± 8 min) et para (810 ± 15 min), sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons concentrés malgré la faible teneur en eau de 5%. L'ajustement cinétique a été effectué sur des évolutions de signal n'ayant pas atteint l'équilibre thermodynamique, erreur pouvant expliquer l'incohérence des temps de conversion obtenus.

4.5 Conclusions et perspectives

L'étude des cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau dans différents milieux de confinement est d'importance pour caractériser l'influence du milieu de confinement sur les mécanismes de même que les vitesses de conversion. Des évolutions des populations des isomères

de spin nucléaire dans la gamme de température entre 4.5 K et 45 K ont été rapportées pour trois taux de remplissage du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$, soit 1%, 10% et 50%, dans le présent chapitre.

Un lien entre le couplage des états rotranslationnels calculé par le modèle jouet du rotateur confiné de Ceponkus (40) et le modèle de relaxation quantique proposé par Curl *et al.* (26), qui stipule que les collisions non réactives sont responsables de la conversion, a été fait. La superposition des états créée, soit par une interaction magnétique intramoléculaire spin-rotation, soit par une interaction intermoléculaire spin-spin, est crue responsable de la conversion des isomères de spin nucléaire en phase gazeuse. Lorsque la molécule d'eau est confinée, le couplage des fonctions d'onde sous un potentiel de confinement ($V_{\text{confinement}}$) permettrait d'accélérer les cinétiques de conversion d'un facteur de l'ordre de 10^8 par rapport à la phase gazeuse en permettant des nouveaux canaux de conversion ortho \leftrightarrow para qui sont interdits pour la molécule isolée.

Il a été vu que les changements dans les populations des isomères de spin nucléaire de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ dans le régime dilué, c'est-à-dire à des concentrations où les interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ peuvent être négligées, étaient bien ajustés par une cinétique du premier ordre réversible représentée par une exponentielle simple. Ce modèle cinétique a également été utilisé afin de moduler les cinétiques de conversion de l'eau fortement diluée dans un solide d'argon. Comme prédit par un couplage des états rotranslationnels, qui est moins important dans le cas du confinement d'une molécule d'eau dans le C_{60} que dans l'Ar, les cinétiques de conversion mesurées sont plus lentes dans le fullerène que dans l'argon.

En augmentant le taux d'occupation de molécules d'eau dans les cages, il est possible, au-delà d'une concentration critique, de catalyser les conversions par une interaction intermoléculaire spin-spin. Les temps de conversion mesurés pour l'échantillon possédant un taux de remplissage de 50% sont clairement plus rapides que ceux mesurés pour l'échantillon à 1% de remplissage des cages. Malheureusement, aucun mécanisme de conversion envisageable n'a pu être ajusté correctement aux évolutions de l'intensité des transitions à basse température dans le régime concentré. Il s'en suit que les cinétiques sont décrites par la somme de deux exponentielles simples pour lesquelles deux temps de conversion ont été obtenus. Cette double composante cinétique a également été observée lors de la mesure du changement de capacité calorifique suite à un déséquilibre des isomères

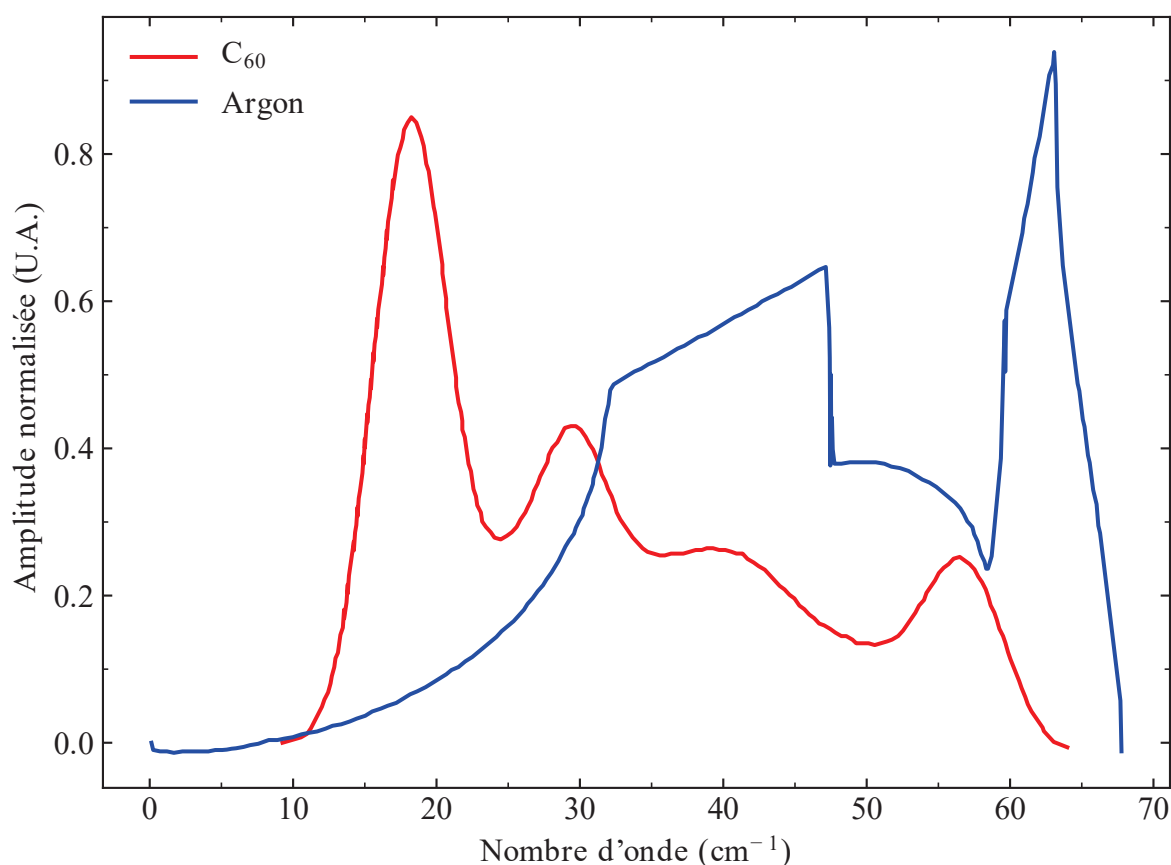


Figure 48 Densité d'états vibrationnels (phonons) mesurée par diffusion inélastique de neutron pour l'argon (103) et le fullerène (61, 62).

de spin nucléaire (23). En linéarisant l'évolution du signal dans le régime concentré selon deux modèles, il est possible de conclure que les cinétiques en début de conversion semblent être gouvernées par un mécanisme du second ordre non réversible alors qu'un mécanisme du premier ordre réversible prend le relais en fin de conversion.

Une avenue intéressante qu'il reste à exploiter est la confrontation de la dépendance des constantes de vitesse mesurées en fonction de la température aux différents modèles théoriques disponibles. Il a été vu que les cinétiques pouvaient être ajustées par une loi arrhénienne permettant d'extraire des barrières d'énergie. Un autre modèle utile est l'interaction de la molécule piégée avec les phonons de la matrice selon un processus de relaxation direct ou d'Orbach (9, 101). L'énergie absorbée par la matrice est directement reliée à la différence d'énergie des états rotationnels par lesquels la conversion s'est effectuée. En considérant l'environnement de confinement, pour le fullerène, il est attendu que les processus d'échange en énergie de la molécule d'eau soit différents que dans un solide d'argon. Le couplage vibrationnel est attendu d'être très faible en raison de la grande différence de masse entre la molécule d'eau (18 u.m.a.) et le fullerène (720 u.m.a.). L'énergie du mode de vibration intramoléculaire du C₆₀ de plus faible énergie est d'environ 260 cm⁻¹(104) ce qui rend le couplage moins efficace ce qui devrait ralentir les cinétiques de conversion par rapport

à l'argon puisque l'énergie des phonons de la matrice coïncide davantage avec l'énergie des états rotationnels (103). Par contre, les phonons d'un solide de C₆₀ pourraient faciliter les échanges énergétiques de basse énergie ($< 30 \text{ cm}^{-1}$). La densité d'états vibrationnels des phonons d'un solide de C₆₀ est disponible dans les ouvrages (61-63) et présentée à la figure 48.

Conclusion

Dans de ce mémoire, l'étude spectroscopique d'un nouvel environnement de confinement de la molécule d'eau a été décrite. Dans le but d'étudier l'impact du confinement sur la conversion des isomères de spin nucléaire de la molécule hôte, une analyse des transitions rovibrationnelles mesurées par spectroscopie infrarouge du système $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ a d'abord dû être réalisée. Une étude des cinétiques de conversion d'ISN a ensuite été possible permettant de comparer et confronter les nouvelles mesures avec les résultats et les modèles théoriques développés auparavant.

Les résultats de l'étude spectroscopique infrarouge de l'endofullerène $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ ont été présentés en premier lieu selon la méthodologie expérimentale développée au chapitre 2. Différents taux de remplissages des cages et de températures d'équilibre thermodynamique ont permis l'assignation d'une vingtaine de transitions rovibrationnelles de l'eau dans les trois modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 . Étant donné la nouveauté de cette recherche, peu d'informations sur les énergies des états rotationnels et sur les énergies des états translationnels sont disponibles dans la littérature. Afin d'assurer une robustesse dans l'assignation des transitions rovibrationnelles, trois conditions ont dû être respectées. Il s'agit d'une bonne correspondance des énergies des transitions observées avec celle attendue pour l'eau en phase gazeuse, d'une évolution des intensités des transitions à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température régie par la distribution de Boltzmann déterminée par la courbe de l'OPR ainsi d'une évolution des populations des isomères de spin nucléaire dans le temps suite à un changement brusque de température (i.e., une augmentation ou une diminution de l'intensité de la transition au réchauffement ou au refroidissement).

Plusieurs observations importantes ont été faites dont un décalage spécifique de chaque mode de vibration vers le rouge et la présence d'une transition purement vibrationnelle (NRM), transition interdite en phase gazeuse, dans les modes de vibration ν_1 et ν_2 . Ces phénomènes ont également été observés lors des études des autres composés endohedraux ($\text{H}_2@\text{C}_{60}$ et $\text{HF}@\text{C}_{60}$). Ils permettent de mettre de l'avant la présence d'interactions intramoléculaires $\text{X}-\text{C}_{60}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, H_2 , HF). L'énergie des premiers états rotationnels de l'eau semble très peu perturbée à l'exception des niveaux 2_{21} et 2_{20} puisque l'énergie des transitions observées vers ces niveaux n'est pas celle attendue en com-

paraison avec les fréquences mesurées en phase gazeuse. Une découverte agréable est la prédiction de l'énergie du premier mode de translation LO de l'eau dans $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ par des calculs DF-MP2 permettant d'évaluer le quantum LO à l'aide du modèle de l'oscillateur harmonique isotrope à 3D. Contrairement à une énergie calculée de 172.7 cm^{-1} issue du modèle 6D quantique (25), l'énergie du mode LO mesurée expérimentalement à 109 cm^{-1} coïncide de manière très satisfaisante avec l'énergie calculée à 107 cm^{-1} lorsque le potentiel de confinement ressenti par l'eau est calculé de façon *ab initio* DF-MP2. En paramétrant le modèle jouet de Ceponkus aux énergies rotranslationnelles mesurées, un potentiel de confinement harmonique et isotrope caractérisé par $k = 13 \text{ J.m}^{-2}$ et une valeur de *dci* inférieure à 2 pm sont obtenus.

Une autre observation importante est la dépendance de certaines signatures spectroscopiques en fonction du taux de remplissage des cages, soit à 1%, 10% et 50%. En comparant les transitions observées dans le régime dilué avec celles dans le régime concentré, deux différences ont été notées. La première est la disparition d'une transition vers 1569 cm^{-1} dans le régime dilué. Cette disparition ou apparition est une évidence spectroscopique d'une interaction intermoléculaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Selon le taux de dilution, les distances moyennes intermoléculaires peuvent être modulées afin de modifier la force du couplage dipolaire électrique intermoléculaire. Une autre évidence de ce couplage dipolaire électrique est une évolution de la forme de la raie para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ en fonction de la température dans le régime concentré. En effet, la différence de la structure fine de la raie ainsi que l'absence du décalage de la fréquence dans le régime dilué confirment le rôle des interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

Malgré les anomalies dans les transitions rovibrationnelles mesurées du complexe $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$, une étude des cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau a été réalisée entre 4.5 K et 45 K pour des taux de remplissage 1%, 10% et 50%. Deux régimes de conversion distincts ont été observés. Dans le régime dilué, l'évolution des populations des isomères de spin nucléaire suite à un déséquilibre est bien ajustée par une cinétique du premier ordre réversible. Dans le régime concentré, des efforts à développer un modèle cinétique représentant adéquatement l'évolution des populations doivent encore être faits. Malgré que la manipulation des données expérimentales permette l'extraction de deux temps de conversion selon un ajustement d'une somme de deux exponentielles simples, ce mécanisme de conversion n'est pas envisageable pour notre système. De plus, les cinétiques au début de conversion sont bien ajustées par un mécanisme du second ordre irréversible.

Les hypothèses des effets de confinement de H_2O initialement formulées pour $\text{H}_2\text{O}@\text{Gr}$ (Gr = Ar, Kr, Xe, Ne) ont pu être validées en comparant les temps de conversion obtenus avec ceux obtenus dans ce travail. En effet, selon le modèle jouet du rotateur confiné, les états rotationnels

peuvent se coupler les uns avec les autres par l'entreprise du couplage rotation-translation (RTC) ce qui cause un mélange avec les états translationnels de la molécule d'eau. Le couplage, et donc aussi le mélange, qui en découle est d'autant plus fort que la proximité entre les états rotationnels et translationnels est grande. Comparativement aux gaz rares, le C_{60} offre un environnement de confinement beaucoup plus sévère en raison de sa rigidité résultant en des modes de translation plus hauts en énergie et donc moins efficaces pour mélanger les états du rotateur confiné. Confirmées par les temps de conversion mesurés dans le régime dilué, les cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire sont plus lentes dans le C_{60} que dans les matrices de gaz rares.

Plusieurs efforts doivent cependant encore être investis afin de bien comprendre toutes les subtilités expérimentales de $H_2O@C_{60}$. Des spectres à différentes températures d'équilibre doivent être pris à des taux de remplissage intermédiaires des cages que ceux présentés dans ce mémoire afin de mieux comprendre les signatures spectroscopiques des interactions intramoléculaires H_2O-C_{60} et les interactions intermoléculaires H_2O-H_2O . Cela permettrait de définir la limite entre le régime dilué et le régime concentré. Thomas Putaud travaille présentement à exploiter davantage le modèle du rotateur confiné permettant potentiellement d'assigner de nouvelles transitions ro vibrationnelles notamment dans les régions ambiguës Att-1 et Att-2. Des nouvelles mesures cinétiques doivent également être prises à hautes températures afin d'élucider les autres mécanismes de conversion possibles. Une étude en concentration pourrait également faciliter le développement d'un modèle cinétique de conversion d'ISN dans le régime concentré. Une avenue intéressante est l'étude des isotopologues de l'eau ($H_2^{17}O$ et $H_2^{18}O$) confinées dans le C_{60} . En 2018, Pascal Léveillé réussit l'encapsulation d'un mélange d'isotopologues $H_2^{16}O-H_2^{17}O-H_2^{18}O@C_{60}$ et $D_2O@C_{60}$. Ces différents composés pourraient permettre de mieux comprendre les effets du couplage RTC sur la conversion d'ISN en modulant l'amplitude des mélanges des fonctions d'ondes rotranslationnelles. Par exemple, les temps de conversion mesurés de $H_2^{18}O@Ar$ sont environ deux fois plus courts que ceux mesurés pour $H_2^{16}O@Ar$ alors que ceux de $H_2^{17}O@Ar$ sont 6-7 fois plus courts (9, 97). Les recherches se poursuivent pour élucider les effets de confinement sur les dynamiques rotranslationnelles et leur effets sur les mécanismes de conversion d'ISN et sur leur cinétiques.

Annexe A Spectres supplémentaires

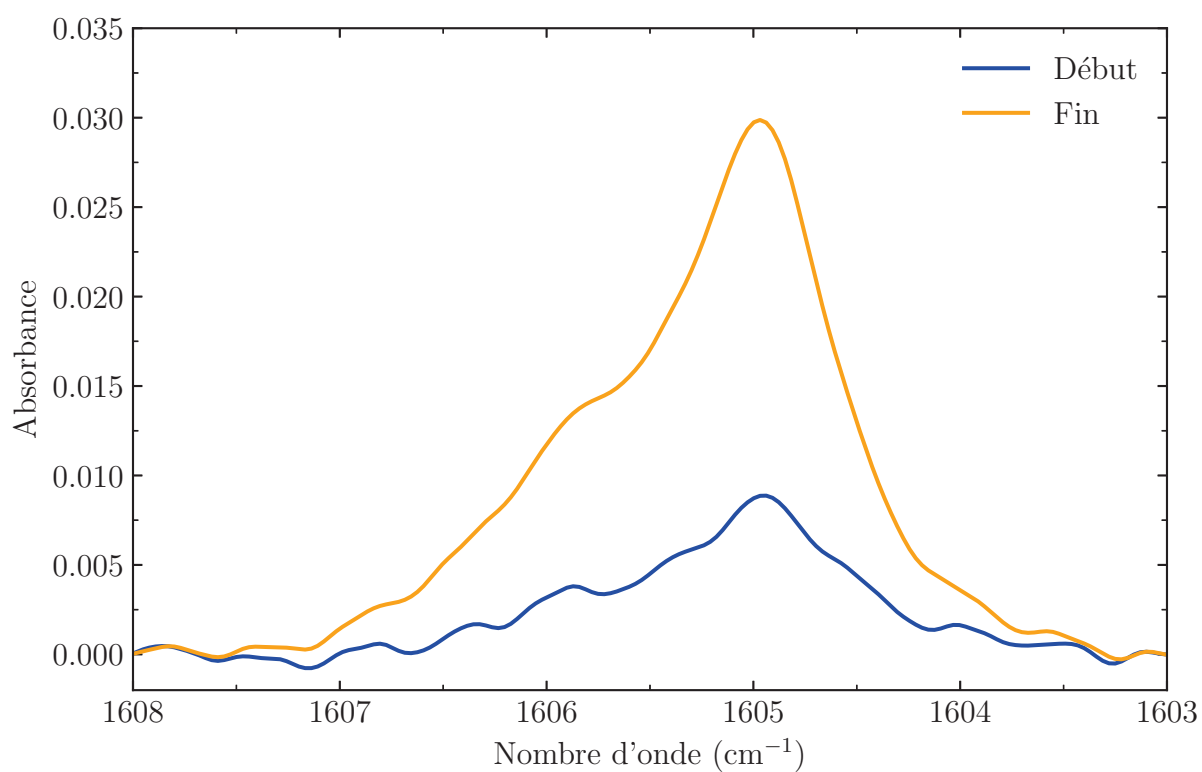


Figure 49 Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au début et à la fin de conversion suite à une trempe de température 45 K \rightarrow 6 K de l'échantillon à 1% de taux de dilution.

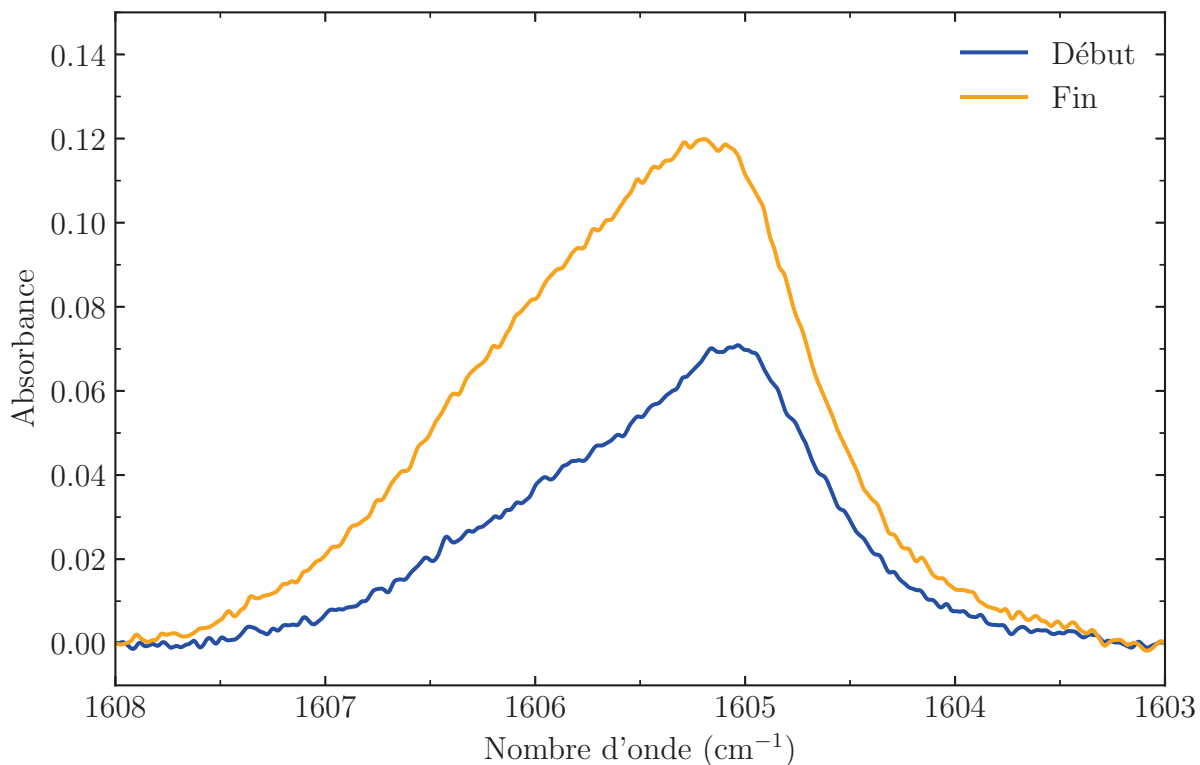


Figure 50 Transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans ν_2 au début et à la fin de conversion suite à une trempe de température 60 K \rightarrow 5 K de l'échantillon à 10% de taux de dilution.

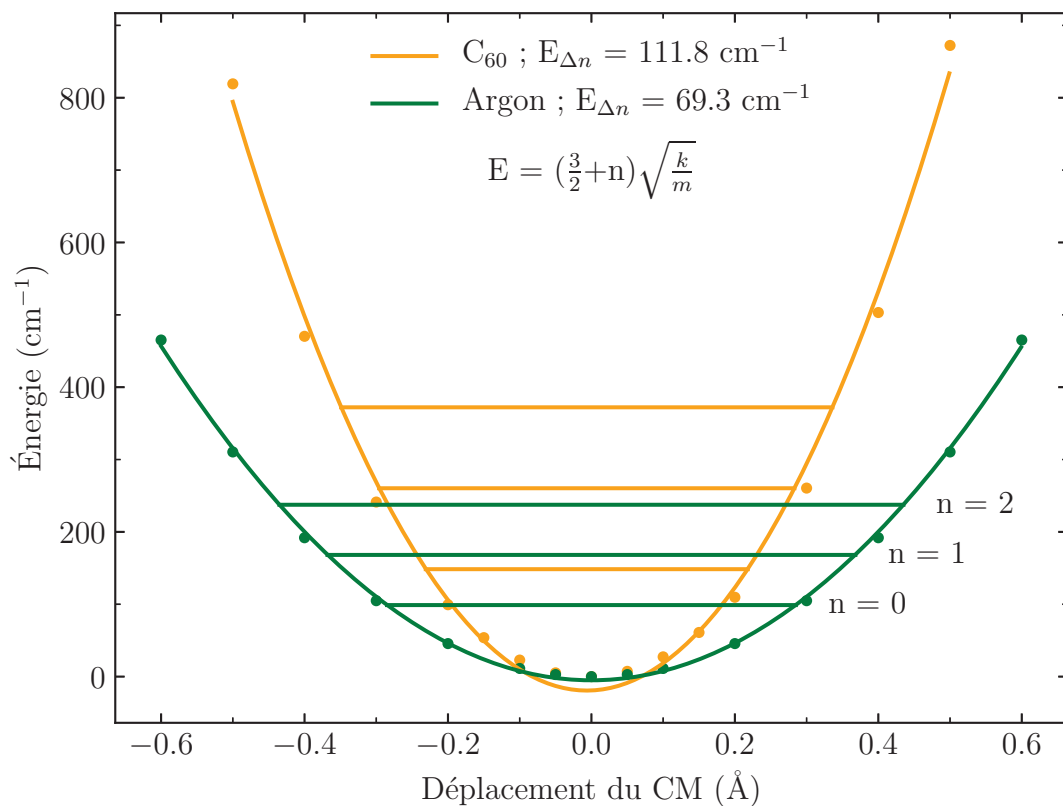
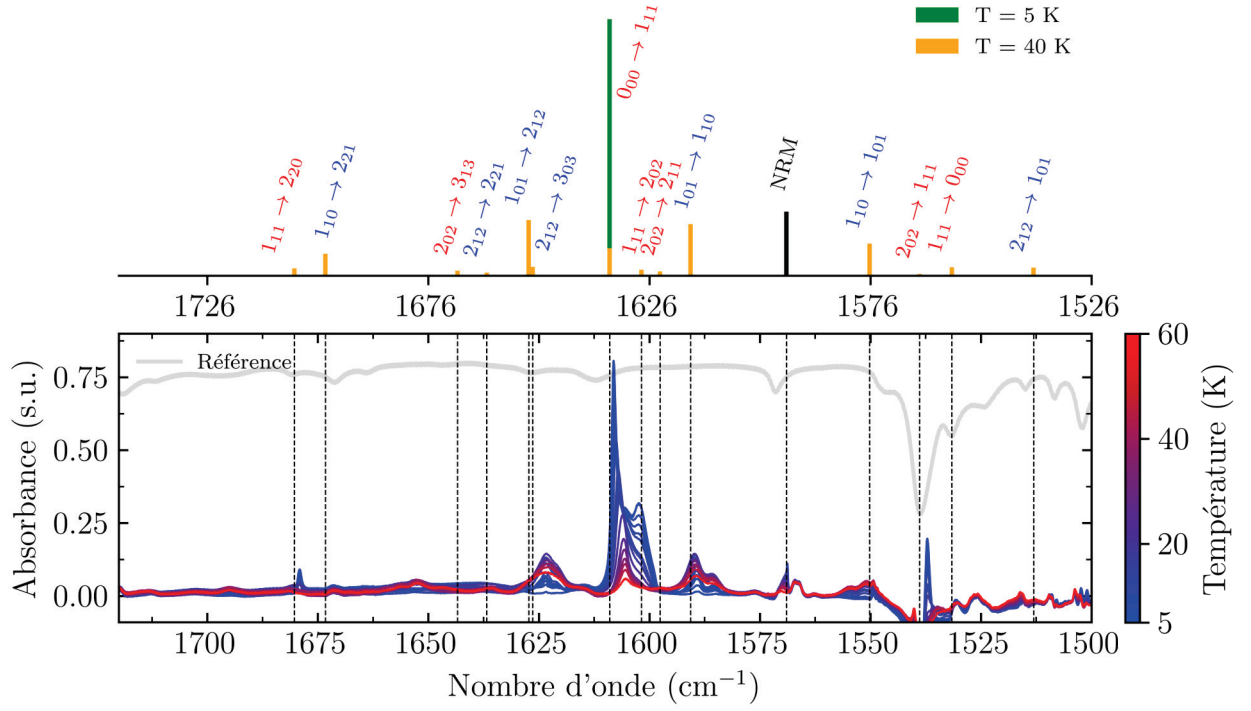
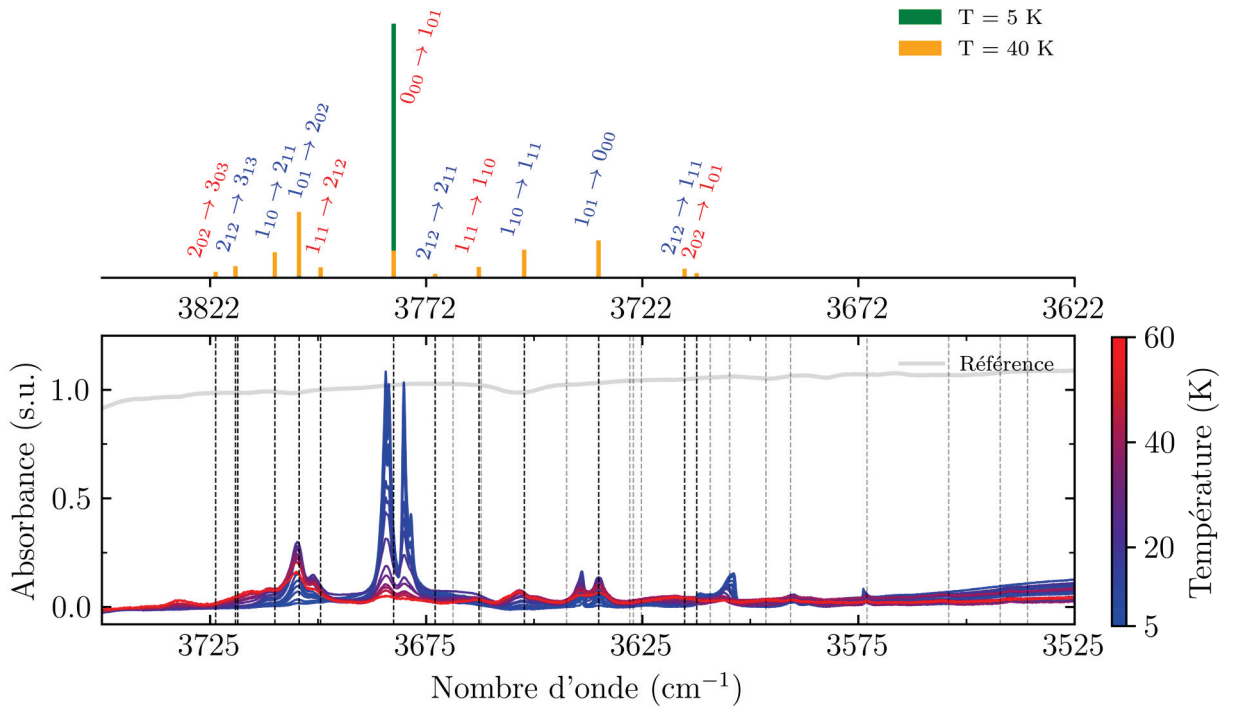


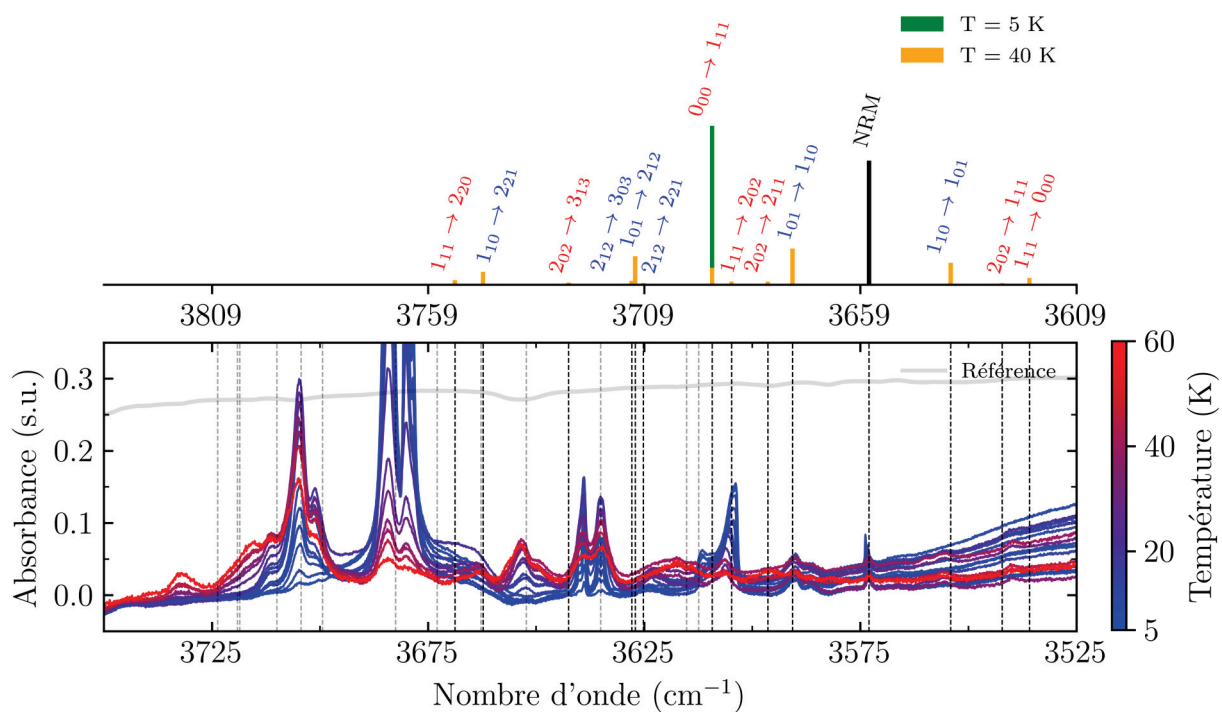
Figure 51 Énergie potentielle d'une molécule d'eau dans différents environnements de confinement calculée (DF-MP2) gracieusement fournie par Dre Yulia Kalugina. Les trois premiers états translationnels sont également représentés.



(a) ν_2 ; décalage 25 cm^{-1}



(b) ν_3 (noir) et ν_1 (gris); décalage 97 cm^{-1}



(c) ν_1 (noir) et ν_3 (gris); décalage 84 cm^{-1}

Figure 52 Comparaison des transitions rovibrationnelles obtenues pour l'eau en phase gazeuse (haut) et confinée dans le C_{60} pour un échantillon à 50% de taux de dilution (bas). Les intensités en phase gazeuse ont été calculées à la section 1.2. NRM : *Non-Rotating Monomer*.

Annexe B Synthèse H₂O@C₆₀

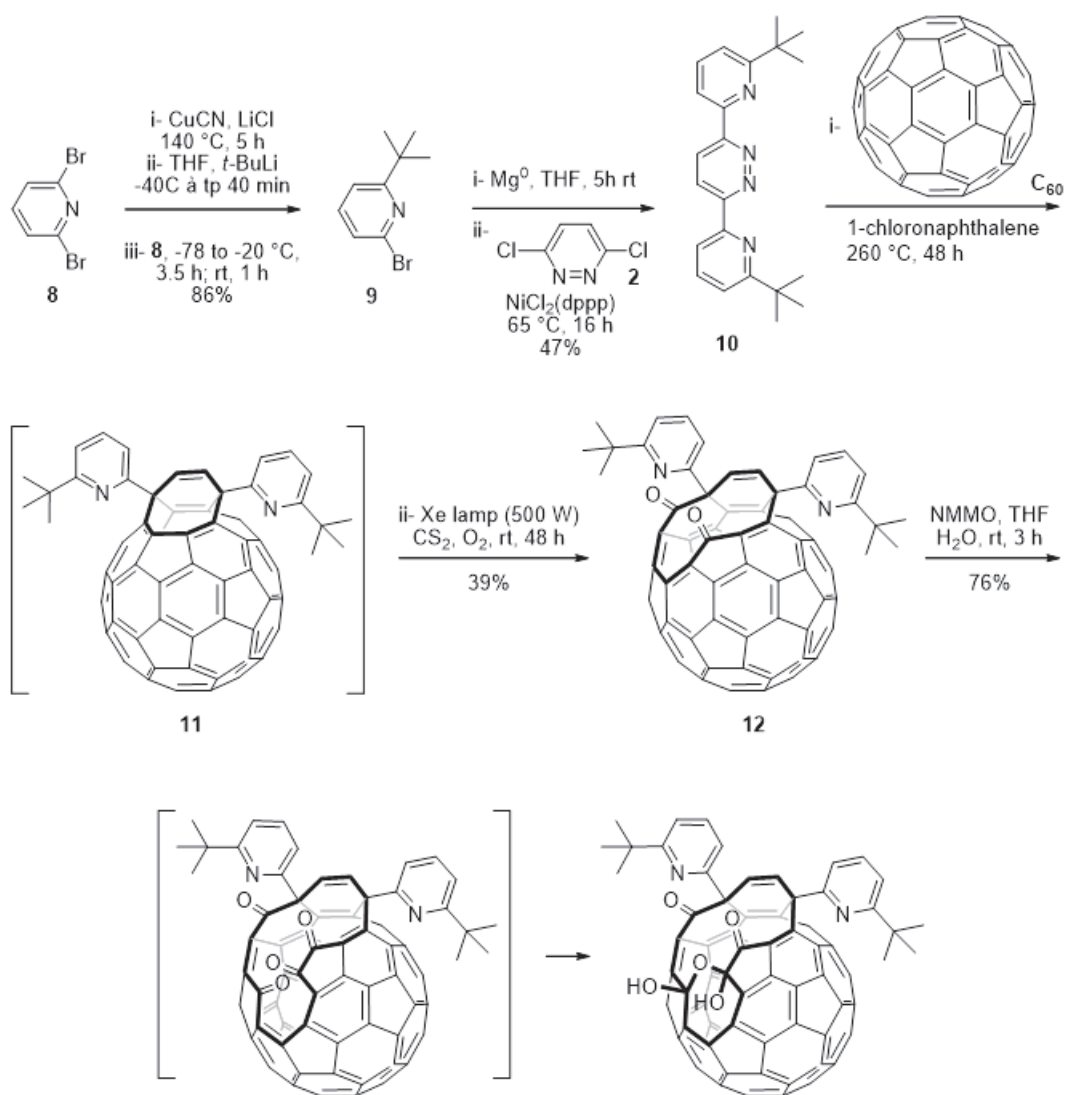


Figure 53 Ouverture de la cage. Image gracieusement fournie par Pascal Léveillé.

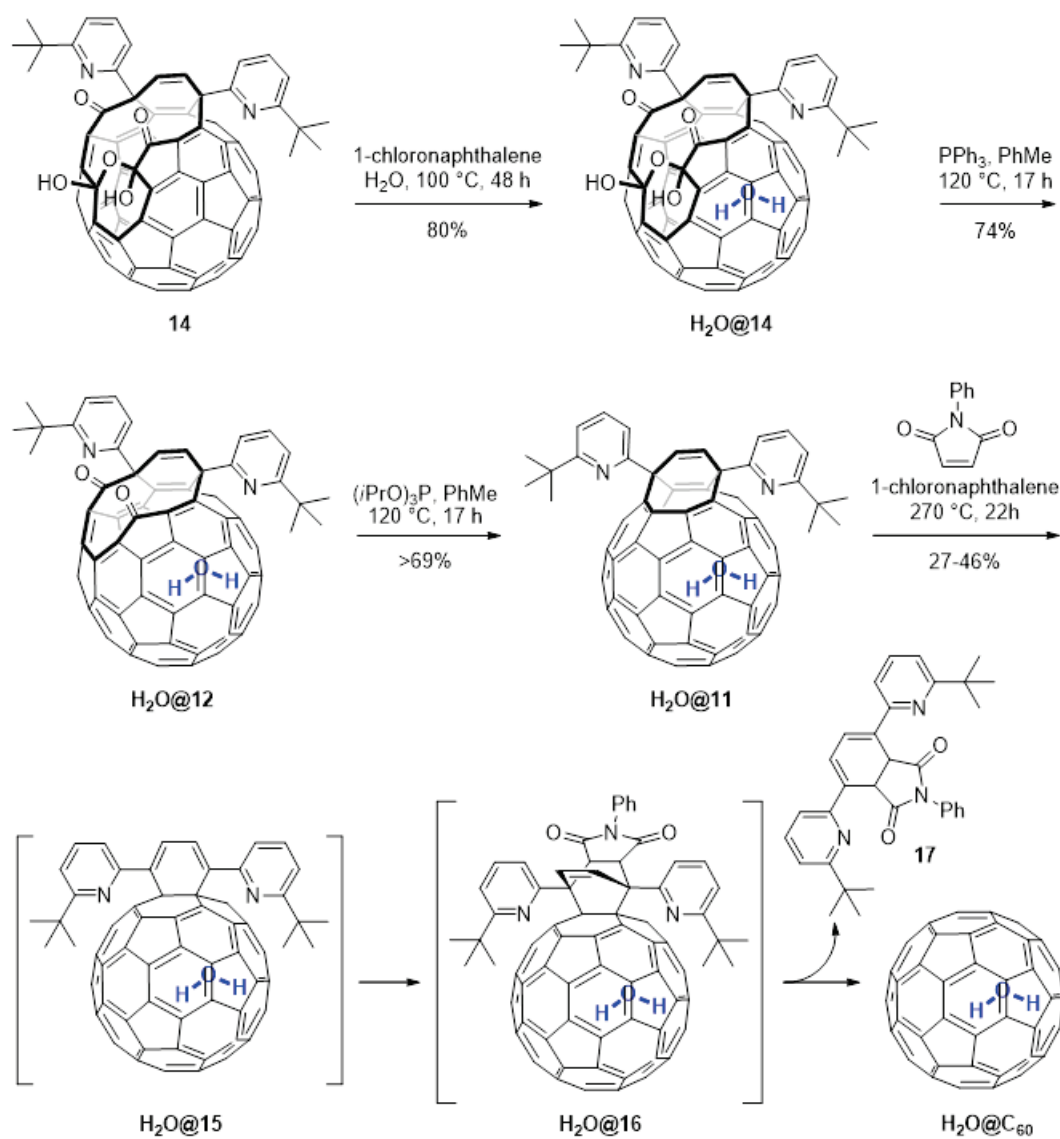


Figure 54 Insertion de la molécule d'eau et fermeture de la cage. Image gracieusement fournie par Dr Pascal Lévillé.

Bibliographie

- (1) DENNISON, D. M. ; FOWLER, R. H. A note on the specific heat of the hydrogen molecule. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1927**, 115, 483-486.
- (2) GIAUQUE, W. F. ; JOHNSTON, H. L. Symmetrical and antisymmetrical hydrogen and the third law of thermodynamics. Thermal equilibrium and the triple point pressure. *Journal of the American Chemical Society* **1928**, 50, 3221-3228.
- (3) MUMMA, M. J. ; CHARNLEY, S. B. The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **2011**, 49, 471-524.
- (4) CANET, D. et al. Para-hydrogen enrichment and hyperpolarization. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2006**, 28A, 321-330.
- (5) CATALANO, E. ; MILLIGAN, D. E. Infrared Spectra of H₂O, D₂O, and HDO in Solid Argon, Krypton, and Xenon. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 45-47.
- (6) GLASEL, J. A. Near-Infrared Absorption Spectra of Ortho- and Para-H₂O in Solid Xenon and Argon. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 33, 252-255.
- (7) REDINGTON, R. L. ; MILLIGAN, D. E. Infrared Spectroscopic Evidence for the Rotation of the Water Molecule in Solid Argon. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 2162-2166.
- (8) REDINGTON, R. L. ; MILLIGAN, D. E. Molecular Rotation and Ortho-Para Nuclear Spin Conversion of Water Suspended in Solid Ar, Kr, and Xe. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 1276-1284.
- (9) PUTAUD, T. Études infrarouges des isotopes H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O, de la molécule d'eau à basse température. Dynamique de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare et rapport *ortho-para* de l'eau dans la Barre d'Orion. Thèse de doct., Université Sorbonne université, 2019, p. 266.

- (10) WESPISER, C. Effets de confinement sur la dynamique d'une molécule d'eau et leurs implications sur la conversion d'isomères de spin nucléaire, thèse de doct., Université de Sherbrooke, 2020, p. 153.
- (11) GOH, K. S. Spectroscopic investigation of the quantum dynamics of small molecules encapsulated inside fullerene cages. Thèse de doct., The University of Nottingham, 2015, p. 192.
- (12) VAN THIEL, M. ; BECKER, E. D. ; PIMENTEL, G. C. Infrared Studies of Hydrogen Bonding of Water by the Matrix Isolation Technique. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, 27, 486-490.
- (13) MICHAUT, X. ; VASSEROT, A.-M. ; ABOUAF-MARGUIN, L. Temperature and time effects on the rovibrational structure of fundamentals of H₂O trapped in solid argon : hindered rotation and RTC satellite. *Vibrational Spectroscopy* **2004**, 34, 83-93.
- (14) PARDANAUD, C. et al. Observation of nuclear spin species conversion inside the 1593 cm⁻¹ structure of H₂O trapped in argon matrices : Nitrogen impurities and the H₂O :N₂ complex. *Journal of Molecular Structure* **2008**, 873, 181-190.
- (15) KUROTOBI, K. ; MURATA, Y. A single molecule of water encapsulated in fullerene C₆₀. *Science* **2011**, 333, 613-616.
- (16) KOMATSU, K. ; MURATA, M. ; MURATA, Y. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C₆₀ by organic synthesis. *Science* **2005**, 307, 238-240.
- (17) KRACHMALNICOFF, A. et al. The dipolar endofullerene HF@C₆₀. **2016**, 1-5.
- (18) BLOODWORTH, S. et al. First synthesis and characterisation of CH₄@C₆₀. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**.
- (19) BEDUZ, C. et al. Quantum rotation of ortho and para-water encapsulated in a fullerene cage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109, 12894-12898.
- (20) GOH, K. S. et al. Symmetry-breaking in the endofullerene H₂O@C₆₀ revealed in the quantum dynamics of ortho and para-water : A neutron scattering investigation. **2014**, 16, 21330-21339.
- (21) ZHUKOV, S. S. et al. Rotational coherence of encapsulated ortho and para water in fullerene-C₆₀ revealed by time-domain terahertz spectroscopy. *Scientific Reports* **2020**, 10.
- (22) MAMONE, S. et al. Nuclear spin conversion of water inside fullerene cages detected by low-temperature nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics* **2014**, 140.

- (23) SUZUKI, H. et al. Rotational Motion and Nuclear Spin Interconversion of H₂O Encapsulated in C₆₀ Appearing in the Low-Temperature Heat Capacity. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 1306-1311.
- (24) FELKER, P. M. ; BAČIĆ, Z. Communication : Quantum six-dimensional calculations of the coupled translation-rotation eigenstates of H₂O@C₆₀. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*.
- (25) BAČIĆ, Z. et al. Effects of symmetry breaking on the translation-rotation eigenstates of H₂, HF, and H₂O inside the fullerene C₆₀. *Faraday Discussions* **2018**, *212*, 547.
- (26) CURL, R. F. ; KASPER, J. V. V. ; PITZER, K. S. Nuclear-Spin Conversion and Vibration-Rotation Spectra of Methane in Solid Argon. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46*, 15.
- (27) TURGEON, P.-A. et al. Preparation, isolation, storage, and spectroscopic characterization of water vapor enriched in the ortho-H₂O nuclear spin isomer. *Phys. Rev. A* **2012**, *86*, 062710.
- (28) ABOUAF-MARGUIN, L. et al. Nuclear spin conversion of water diluted in solid argon at 4.2K : Environment and atmospheric impurities effects. *Chemical Physics Letters* **2007**, *447*, 232-235.
- (29) ABOUAF-MARGUIN, L. et al. Nuclear spin conversion of H₂O trapped in solid xenon at 4.2K : A new assignment of ν_2 rovibrational lines. *Chemical Physics Letters* **2009**, *480*, 82-85.
- (30) PARDANAUD, C. Étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique. Thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2007, p. 253.
- (31) FAJARDO, M. E. ; TAM, S. ; DEROSE, M. E. Matrix isolation spectroscopy of H₂O, D₂O, and HDO in solid parahydrogen. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *695-696*, 111-127.
- (32) SHUGAI, A. et al. in *APS Meeting Abstracts*, 2015.
- (33) MEIER, B. et al. Electrical detection of ortho-para conversion in fullerene-encapsulated water. *Nature Communications* **2015**, *6*, 10-13.
- (34) MEIER, B. et al. Spin-Isomer Conversion of Water at Room Temperature and Quantum-Rotor-Induced Nuclear Polarization in the Water-Endofullerene H₂O@C₆₀. *Physical Review Letters* **2018**, *120*.
- (35) FRIEDMANN, H. ; KIMEL, S. Interpretation of Spectra of HCl and DCl in an Argon Matrix. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 2552-2553.

- (36) FRIEDMANN, H. ; KIMEL, S. Theory of Shifts of Vibration—Rotation Lines of Diatomic Molecules in Noble-Gas Matrices. Intermolecular Forces in Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 3925.
- (37) FRIEDMANN, H. ; KIMEL, S. Rotation-Translation Coupling Spectrum of Matrix-Isolated Diatomic Molecules in the Near and Far Infrared. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 44, 4359-4360.
- (38) FRIEDMANN, H. ; KIMEL, S. Rotation—Translation-Coupling Effect in Noble-Gas Crystals Containing Molecular Impurities. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, 47, 3589-3605.
- (39) CHAPOVSKY, P. Conversion of nuclear spin modifications of CH₃F molecules in the gaseous phase. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1990**, 97, 1585-1596.
- (40) CEPONKUS, J. ; UVDAL, P. ; NELANDER, B. The coupling between translation and rotation for monomeric water in noble gas matrices. *Journal of Chemical Physics* **2013**, 138.
- (41) FELKER, P. M. ; BAČIĆ, Z. Flexible water molecule in C₆₀ : Intramolecular vibrational frequencies and translation-rotation eigenstates from fully coupled nine-dimensional quantum calculations with small basis sets. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, 152, 014108.
- (42) YAGI, K. ; WATANABE, D. Infrared spectra of water molecule encapsulated inside fullerene studied by instantaneous vibrational analysis. *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, 109, 2080-2090.
- (43) FARIMANI, A. B. ; WU, Y. ; ALURU, N. R. Rotational motion of a single water molecule in a buckyball. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 17993-18000.
- (44) CHAN, W. F. ; COOPER, G. ; BRION, C. E. The electronic spectrum of water in the discrete and continuum regions. Absolute optical oscillator strengths for photoabsorption (6-200 eV). *Chemical Physics* **1993**, 178, 387-400.
- (45) COHEN-TANNOUDJI, C. ; FRANCK LALOË, B. D., *Mécanique quantique* ; Hermann, éditeurs des sciences et des arts : 1998, p. 890.
- (46) KALUGINA, Y. N. ; ROY, P. N. Potential energy and dipole moment surfaces for HF@C₆₀ : Prediction of spectral and electric response properties. *Journal of Chemical Physics* **2017**, 147, 244303.
- (47) XU, M. et al. Quantum dynamics of coupled translational and rotational motions of H₂ inside C₆₀. *Journal of Chemical Physics* **2008**, 128, 3-7.

- (48) VALDÉS, Á. ; CARRILLO-BOHÓRQUEZ, O. ; PROSMITI, R. Fully Coupled Quantum Treatment of Nanoconfined Systems : A Water Molecule inside a Fullerene C₆₀. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, 14, 6521-6531.
- (49) TENNYSON, J. et al. Experimental Energy Levels of the Water Molecule. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2001**, 30, 735-831.
- (50) KROTO, H., *Molecular Rotation Spectra* ; Dover Phoenix : 2003.
- (51) BARROW, g. M., *Molecular spectroscopy* ; McGRAW-HILL Book Company, Inc. : 1962.
- (52) FELKER, P. M. ; BAČIĆ, Z. Electric-dipole-coupled H₂O@C₆₀ dimer : Translation-rotation eigenstates from twelve-dimensional quantum calculations. *Journal of Chemical Physics* **2017**, 146.
- (53) FELKER, P. M. et al. Explaining the symmetry breaking observed in the endofullerenes H₂@C₆₀, HF@C₆₀, and H₂O@C₆₀. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 31274-31283.
- (54) MANCA TANNER, C. ; QUACK, M. ; SCHMIDIGER, D. Nuclear spin symmetry conservation and relaxation in water (¹H₂¹⁶O) studied by cavity ring-down (CRD) spectroscopy of supersonic jets. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 10105-10118.
- (55) FLAUD, J.-M. ; CAMY-PEYRET, C. ; TOTH, R., *Paramètres des raies de la vapeur d'eau des micro-ondes à l'infrarouge moyen* ; Franklin Book Company : 1981 ; t. 19.
- (56) BUNKER, P., *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2^e éd. ; NRC Research Press : 2006.
- (57) GORDON, I. et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2017**, 203, HITRAN2016 Special Issue, 3-69.
- (58) DAVID, W. I. F. et al. Crystal structure and bonding of ordered C₆₀. *Letters to Nature* **1991**, 353, 147-149.
- (59) AOYAGI, S. et al. A cubic dipole lattice of water molecules trapped inside carbon cages †. *Chem. Commun* **2014**, 524, 524.
- (60) KROTO, H. W. et al. C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, 162-163.
- (61) PINTSCHOVIVUS, L. et al. Inelastic neutron scattering study of the external vibrations in single crystal C₆₀. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2662-2665.
- (62) YU, J. ; KALIA, R. K. ; VASHISHTA, P. Phonon dispersion and density of states of solid C₆₀. *Applied Physics Letters* **1993**, 63, 3152-3154.
- (63) PINTSCHOVIVUS, L. Neutron studies of vibrations in fullerenes. *Reports on Progress in Physics* **1996**, 59, 473-510.

- (64) DAVID, W. I. et al. Structural phase transitions in the fullerene C_{60} . *EPL* **1992**, *18*, 735-736.
- (65) FELKER, P. M.; BAČIĆ, Z. Accurate quantum calculations of translation-rotation eigenstates in electric-dipole-coupled $H_2O@C_{60}$ assemblies. *Chemical Physics Letters* **2017**, *683*, 172-178.
- (66) CLOUGH, S. A. et al. Dipole moment of water from Stark measurements of H_2O , HDO , and D_2O . *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 2254-2259.
- (67) BAČIĆ, Z. Perspective : Accurate treatment of the quantum dynamics of light molecules inside fullerene cages : Translation-rotation states, spectroscopy, and symmetry breaking. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149*, 100901.
- (68) OKA, T.; MORINO, Y. Calculation of inertia defect : Part II. Nonlinear symmetric XY_2 molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1962**, *8*, 9-21.
- (69) FLEMING, R. M. et al. in *Fullerenes*, 1992 ; chap. 2, p. 25-39.
- (70) MARTIN, M. C. et al. Observation and assignment of silent and higher-order vibrations in the infrared transmission of C_{60} crystals. **1994**, *50*, 173-183.
- (71) HEBARD, A. F. et al. Deposition and characterization of fullerene films. *Applied Physics Letters* **1991**, *59*, 2109-2111.
- (72) GABER, H. Comment on "Crystal growth of C_{60} thin films on layered substrates". *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 378.
- (73) RAUSCH, H.; BRAUN, T. Sublimation behaviour of C_{60} and of the endohedral radiofullerenes formed by nuclear recoil implosion via neutron irradiation. *Chemical Physics Letters* **2001**, *350*, 15-18.
- (74) KRACHMALNICOFF, A.; LEVITT, M. H.; WHITBY, R. J. An optimised scalable synthesis of $H_2O@C_{60}$ and a new synthesis of $H_2@C_{60}$. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13037-13040.
- (75) HOLLAS, J. M., *Modern spectroscopy*, 4^e éd.; John Wiley & Sons, Ltd : 2004.
- (76) PERCHARD, J. Anharmonicity and hydrogen bonding. III. Analysis of the near infrared spectrum of water trapped in argon matrix. *Chemical Physics* **2001**, *273*, 217-233.
- (77) ENGBAHL, A.; NELANDER, B. Water in krypton matrices. *Journal of Molecular Structure* **1989**, *193*, 101-109.
- (78) MAMONE, S. et al. Rotor in a cage : Infrared spectroscopy of an endohedral hydrogen-fullerene complex. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*.
- (79) RASHED, E.; DUNN, J. L. Interactions between a water molecule and C_{60} in the endohedral fullerene $H_2O@C_{60}$. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 3347-3359.

- (80) KITTLE, C., *Introduction to Solid State Physiques*, 7^e éd.; John Wiley & Sons, Inc : 1996, p. 688.
- (81) VANDERKOOI, J. M. ; DASHNAU, J. L. ; ZELEN, B. Temperature excursion infrared (TEIR) spectroscopy used to study hydrogen bonding between water and biomolecules. *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics* **2005**, 1749, 214-233.
- (82) FALK, M. The frequency of the HOH bending fundamental in solids and liquids. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* **1984**, 40, 43-48.
- (83) SEKI, T. et al. The Bending Mode of Water : A Powerful Probe for Hydrogen Bond Structure of Aqueous Systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, 11, 8459-8469.
- (84) MORO, R. et al. Electrostatic deflection of the water molecule : A fundamental asymmetric rotor. *Phys. Rev. A* **2007**, 75, 013415.
- (85) CIOŚŁOWSKI, J. ; NANAYAKKARA, A. Endohedral fullerites : A new class of ferroelectric materials. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2871-2873.
- (86) GE, M. et al. Interaction potential and infrared absorption of endohedral H₂ in C₆₀. *Journal of Chemical Physics* **2011**, 134.
- (87) HORSEWILL, A. J. et al. Inelastic neutron scattering investigations of the quantum molecular dynamics of a H₂ molecule entrapped inside a fullerene cage. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2012**, 85, 1-12.
- (88) STOICHEFF, B. P. HIGH RESOLUTION RAMAN SPECTROSCOPY OF GASES : IX. SPECTRA OF H₂, HD, AND D₂. *Canadian Journal of Physics* **1957**, 35, 730-741.
- (89) DOLGONOS, G. A. ; PESLHERBE, G. H. Encapsulation of diatomic molecules in fullerene C₆₀ : Implications for their main properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 26294-26305.
- (90) XU, M. et al. The Endofullerene HF@C₆₀ : Inelastic Neutron Scattering Spectra from Quantum Simulations and Experiment, Validity of the Selection Rule, and Symmetry Breaking. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, 10, 5365-5371.
- (91) MASON, A. A. ; NIELSEN, A. H. Rotational Spectrum of Hydrogen Fluoride : Frequencies and Linewidths*. *Journal of the Optical Society of America* **1967**, 57, 1464.
- (92) SHUGAI, A. et al. Infrared spectroscopy of an endohedral water in fullerene. *The Journal of Chemical Physics* **2021**, 154, 124311.
- (93) CHAPOVSKY, P. L. Conversion of nuclear spin isomers of water molecules under ultracold conditions of space. *Quantum Electronics* **2019**, 49, 473-478.

- (94) CHAPOVSKY, P. Nuclear spin conversion in formaldehyde. *Journal of Molecular Structure* **2001**, 599, 337-345.
- (95) CHAPOVSKY, P. L. ; MAMRASHEV, A. A. Anomalous Ortho-to-Para Ratio of Nuclear Spin Isomers of H₂O at Low Temperatures. *JETP Letters* **2020**, 111, 85-89.
- (96) CACCIANI, P. ; COSLÉOU, J. ; KHELKHAL, M. Nuclear spin conversion in H₂O. *Phys. Rev. A* **2012**, 85, 012521.
- (97) TURGEON, P.-A. Étude de la séparation et ses mécanismes de conversion des isomères de spins de l'eau. Thèse de doct., Université de Sherbrooke, 2016, p. 162.
- (98) MOTIZUKI, K. ; NAGAMIYA, T. Theory of the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen. *Journal of the Physical Society of Japan* **1956**, 11, 93-104.
- (99) LI, Y. et al. Distance-Dependent *para*-H₂ → *ortho*-H₂ Conversion in H₂@C₆₀ Derivatives Covalently Linked to a Nitroxide Radical. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2, 741-744.
- (100) MICHAUT, X. ; PARDANAUD, C. En cours.
- (101) TURGEON, P.-A. et al. Confinement Effects on the Nuclear Spin Isomer Conversion of H₂O. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, 121, 1571-1576.
- (102) WARSHEL, A. ; PAPAZYAN, A. Energy considerations show that low-barrier hydrogen bonds do not offer a catalytic advantage over ordinary hydrogen bonds. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1996**, 93, 13665-13670.
- (103) FUJII, Y. et al. Inelastic neutron scattering from solid ³⁶Ar. *Phys. Rev. B* **1974**, 10, 3647-3659.
- (104) SCHETTINO, V. et al. The Vibrational Spectrum of Fullerene C₆₀. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, 11192-11196.